# أسس الكيمياء الصناعية

أ . د . محمد مجدي عبد الله واصل



# أســـس الكيمياء الصناعية

أ.د. محمد مجدى واصل
أستاذ الكيمياء الفيزيائية
كلية العلوم – جامعة الأزهـــر

دار الفجر للنشر والتوزيع

2005

# أسس الكيمياء الصناعية

د. محمد مجدى واصل

حقوق النشر
الطبعة الأولي 2005م


رقم الإيداع
19928
الترقيم الدولي I.S.B.N.
977-358-081-4

دار الفجر للنشر و التوزيع
4 شارع هاشم الأشقر - النزهة الجديدة - القاهرة
ت : 6246252 (00202) ف : 6246265 (00202)

بسم الله الرحمن الرحيم

" ربنا لا تؤاخذنا إن نسينا أو أخطانا "

صدق الله العظيم



# الإهــــــــداء

إلى روح أبى وأمى.....

الى زوجتى وأولادى .....

الى أحفادى: نور الدين ..... ومحمد ............

الى كل الدراسين ................

الى كل الباحثين ................

في مصر والعالم العربى

المؤلــــف



علمت بأن رزقى لن يأخذه غيرى ،

فأطمان قلبى له..

وعلمت بأن عملى لا يقوم به غيرى ،

فأشتغلت به ...

وعلمت أن الله مطلع علىّ ،

فأستحييت أن أقابله على معصية..

وعلمت أن الموت ينتظرنى ،

فأعددت الزاد للقاء الله ......

# المقدمـــــــة

لقد وجد فى كتابات جابر بن حيان أسماء كثير من المركبـات التـى ذكرها لأول مرة كماء الفضة (حامض النتريك) وماء الذهب والبوتاس وملح النوشادر وكبريتيد الزئبق وأوكسيد الزرينخ والزاج النقـى والغلـى وملـج البارود. كما عرف طريقة تفصل بها الذهب عن الفضة بواسطة الحـامض ، وصنع ورقاً غير قابل للإحتراق ، وحضر طلاء يقى الثياب من البلل ويمنـع صدأ الحديد ، ووصل الى طريقة صبغ القماش والجلد وتقطير الخل وحضـر حامض النتريك والكبريتيك وله أبحاث فى التكليس وأرجاع المعدن الى أصله بواسطة الأكسجين .

وتلعب الصناعات المختلفة دوراً هاماً فى دعـم الاقتصـاد والتقـدم الحضارى للدول . وقد ظهر ذلك حديثاً . أو يقاس تقدم الدول بمدى تطـور صناعاتها المختلفة . ومن المعروف أن الصناعات والاقتصاد الوطنى القومى شيئان متلازمان ، بحيث تعتبر الصناعات عاملاً هاماً فـى زيـادة الـدخل الوطنى. وتمثل الصناعات الكيميائية والتى هى جزء من الصناعات المختلفة قطاعاً هاماً من قطاعات الصناعات الحديثة المتطورة . كما أن الصـناعات الكيميائية تلعب دوراً بارزاً وحيوياً فى نمو الاقتصاد الوطنى فى كثيـر مـن البلدان الصناعية الكبيرة والنامية على السواء .

ونعلم أن المنتوجات الطبيعية كالمعادن والأخشاب والألياف الصـــوفية والقطنية والجلود وغيرها أصبحت لا تفى بمتطلبات الزيادة الهائلة والمستمرة فى السكان . لذا دعت الضرورة الى ايجاد منتجات كيميائية بديلة لسد النقص فى المنتجات الطبيعية ولتحل محلها تدريجياً.

كما أن توفير المواد الغذائية فى العالم أصبح مشكلة أساسية ملحة مع الزيادة الهائلة فى السكان ، وقد دخلت الصناعات الكيميائية هذا المجال وذلك بإيجاد وسائل وطرق متنوعة لزيادة الانتاج الزراعى ورفع خصـــوبة الأرض بتحضير أنواع من الأسمدة الكيميائية والمبيدات الحشرية للقضاء على الآفات والأمراض الزراعية . وكذلك تحضير مواد غذائية بالطرق الكيميائية الخاصة مثل البروتينات والشحوم والزيوت من البترول الخام و مصادر أخرى.

ولقد وجد أن الصناعات الكيميائية تتميز عن غيرها من الصــناعات الأخرى بإمكانية السيطرة على نوع الناتج فعند إجراء التفاعلات الكيميائيــة توجد مجموعة من العوامل التى تؤثر على سير خطوات التفاعل ويمكن عن طريقها السيطرة على نوع ونوعية الناتج .

مما سبق تتضح أهمية دراسة الكيمياء الصناعية لأنها تمثل الأســاس فى صناعة الحديد والصلب والصناعات المعدنية المختلفة وكــذلك صــناعة وتشغيل الآلات من المنتجات الكيميائية والفلزية وغيرها مما تدخل فى حياتنا اليومية مثل صناعة الأسمدة الكيميائية والمبيدات ، كذلك مجــال الكيماويــات

الدوائية ، كما أصبحت صناعة البتروكيماويات والبلاستيك والغاز الطبيعى تلقى اهتماماً بالغا فى الدول المنتجة للبترول .

من هنا أصبحت الحاجة ملحة لأضافة كتاب "أسس الكيمياء الصناعية" الى المكتبة العربية لكى يستفيد منه الدراسين والباحثين والعاملين فى مجال الصناعات الكيميائية. ويحتوى هذا الكتاب على الأبواب التالية: الحسابات الصناعية – البترول الخام – الوقود والأحتراق وقود الآلات وقود الجازولين – وقود الديزل والطائرات والصواريخ – التشحيم ومواد التشحيم – صناعة الصابون – صناعة الحديد والصلب – الصبغات وصباغة الألياف – صناعة الأسمنت – صناعة الورق – معالجة مياه الشرب والمصانع بالاضافة الى قائمة بالمصطلحات العلمية والمراجع العلمية .

وأسأل الله العلى القدير أن أكون قد وفقت الى تقديم مرجع باللغة العربية وهو "أسس الكيمياء الصناعية" وأن يحقق الفائدة المرجوة

والله ولى التوفيق

**المؤلف**

**أ.د. محمد مجدى عبد الله واصل**

# الباب الأول
# الحسابات الصناعية

# بسم الله الرحمن الرحيم

# الباب الأول

# الحسابات الصناعية

# Industrial Calculations

## أ- المقدمة

إن موضوع الحسابات فى التفاعلات الكيميائية فى حقل الكيمياء الصناعية هو دراسة موازنات المادة وموازنات الطاقة والقوانين الكيميائية للأوزان المتكافئة كما تطبق فى العمليات الصناعية .

وتعتمد موازنة المادة على قانون بقاء المادة الذى ينص على أن مجموع كتلة المواد الداخلة عملية ما فى فترة محددة من الزمن يجب ان يساوى كتلة جميع المواد الخارجة زائدا أى تراكم (Accumulation) قد يحدث فى العملية . فإذا زود فرن فارغ بمائة كجم من الفحم والهواء ، فمجموع المنتجات الغازية زائدا الرماد والمواد المتخلفة الباقية فى الفرن يجب أن يساوى مائة كجم.

وقانون بقاء الطاقة هو الأساس لموازنة الطاقة ، والذى بمقتضاه يمكن تحويل الطاقة من شكل الى آخر ولكن لا يمكن اتلافها مطلقاً . فإذا وضعت كتلة من الفحم فى فرن وكان يحتوى على كمية من الطاقة مقاسة بدرجة

حرارته ومحتوى حرارة الاحتراق الذاتية ، واذا لم يكن هناك فقدان حرارى للمحيط ، فيجب أن تظهر نفس الكمية من الطاقة فى منتجات الاحتراق من الغازات والمواد الصلبة . فقسم من هذه الطاقة يمكن ان يظهر كحرارة محسوسة (Heat Sensible) ناتجة من درجة حرارة منتجات الاحتراق وقسم منها كطاقة ذاتية ناتجة من عدم اكتمال الاحتراق .

والقوانين الكيميائية للأوزان المتكافئة تعبر عن النسب الوزنية لاتحاد المواد التى تعانى تغيرات كيميائية . فعندما يحترق الكربون الذى فى الفحم الى ثانى أوكسيد الكربون ، يمكن التعبير عن التفاعل الكيميائى كما يلى:

$$C + O_2 \xrightarrow{\Delta} CO_2$$

وبمقتضى هذه المعادلة ، كتلة ذرية من الكربون يمكنها الاتحاد مع كتلة جزيئية من الاوكسجين لتكوين كتلة جزيئية من ثانى أوكسيد الكربون . ويمكن التعبير عنها بوحدات فعلية للكتلة باستعمال الكتل الذرية والجزيئية للمواد المشمولة . فيمكن القول ان 12 جم من الكربون تتحد مع 32 جم من الاوكسجين لتكوين 44 جم من ثانى أوكسيد الكربون.

**<u>النظام الدولى للوحدات:</u>**

توصف جميع الأنظمة الفيزيائية عادة سواء كانت فى حركة أو سكون بواسطة مقاييس معينة . والكميات الأولية كالطول والوقت تعرف وتستعمل كأساس للقياسات . والكميات الثانوية كالكثافة واللزوجة تعرف بواسطة الكميات الأولية . وتسمى الكميات الأولية الأبعاد . ووحدات القياس للتعبير عن الأبعاد تختلف باختلاف الأنظمة المتبعة للوحدات .

والنظام الدولى للوحدات (System international) والذى يســمى اختصاراً SI هو النظام الدولى المتفق عليه فى الوقت الحاضر . وقد أخذ هذا النظام يحل محل نظام الوحدات الهندسى الانجليزى ونظام سم- جم - ثانيــة كما بالجدولى التالى :

**الوحدات الأساسية للابعاد بمقتضى هذا النظام هى :**

| الكتلة | كيلو جرام | كجم |
|---|---|---|
| الطول | متر | م |
| الزمن | ثانية | ثانية |
| درجة الحرارة | كلفن | ك |
| كمية المادة | مول | مول |
| شدة التيار | أمبير | أمبير |
| شدة الاضاءة | شمعة | شمعة |

وتكون هذه الوحدات الاساس للنظام الدولى للوحدات .

وتوجد عدة كميات ثانوية اشتقت وحداتها من الوحدات الاساسية المذكورة اعلاه واعطيت اسماء خاصة للسهولة ، الا ان هذه الاسماء ليست اساسية لنظام الوحدات . ومن هذه الكميات الثانوية والتى لها اهمية فى الحقل الهندسى القوة والضغط والطاقة والقدرة .

القوة تساوى الكتلة × معدل تغير السعة ويعبر عنها (كجم (م)/(ثانية) بالوحدات الاساسية . وقد اعطى اسم نيوتن لهذه المركب من الوحدات .

| نيوتن = (كجم) (م) / (ثانية)$^2$ |
|---|

ويعرف الضغط بالقوة المسلطة على وحدة المساحة ، ويمكن التعبير عنه كجم/(م) (ثانية)$^2$ أو نيوتن/م$^2$ ، ويطلق اسم باسكال على هذا التركيب من الوحدات .

| باسكال = كجم /(م) (ثانية)$^2$ = نيوتن /م$^2$ |
|---|

غير ان وحدة الضغط الشائع استعمالها هى البار وهى ليست فى الحقيقة من عائلة النظام الدولى للوحدات ولكنها شاملة الاستعمال فى الممارسات الصناعية .

| بار واحد = 100.000 باسكال |
|---|

وقيمة البار قريبة جدا من الضغط الجوى القياسى حيث :

بار واحد = 0.986923 ضغط جوى قياسى

أو ضغط جوى قياسى 1.01325 بار

الشغل يساوى القوة × المسافة او الضغط × تغير الحجم ووحدة الشغل او الطاقة نيوتن – متر وتسمى جول وهى الوحدة الوحيدة المعترف بها دوليا لأى نوع من الطاقة.

جول = نيوتن – متر

والقدرة هى معدل الشغل لوحدة زمن ووحدتها جول / ثانية وتسمى وات (Watt) .

وات = جول/ثانية

ومن الخصائص الجيدة للنظام الدولى للوحدات استعمال المضاعفات والاجزاء العشرية للوحدات باستعمال كلمات معينة سابقة (Prefixes) للوحدات مثل كيلو بار ويساوى 1000 بار وميكرومتر ويساوى 1 × 10-6 متر. والجدول التالى يبين الكلمات السابقة للوحدات فى النظام الدولى لتحويلها الى مضاعفات أو أجزاء عشرية لها.

| الوحدات الأساسية للوحدات فى النظام الدولى | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| المعامل | الكلمة السابقة | | المعامل | الكلمة السابقة | |
| $10^{-18}$ | اتو | Atto | $10^{1}$ | ديكا | Deka |
| $10^{-15}$ | فيمتو | Femto | $10^{2}$ | هيكتو | Hecto |
| $10^{-12}$ | بيكو | Pico | $10^{3}$ | كيلو | Kilo |

| Mega | ميكا | $10^{6}$ | Nano | نانو | $10^{-9}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Giga | جيكا | $10^{9}$ | Micro | مايكرو | $10^{-6}$ |
| Tera | تيرا | $10^{12}$ | Milli | ملى | $10^{-3}$ |
| | | | Centi | سنتى | $10^{-2}$ |
| | | | Deci | دسى | $10^{-1}$ |

عندما يرفع مضاعف الوحدة أو جزء الوحدة العشرى فالقوة تشمل كل المضاعف أو الجزء وليس الوحدة فقط . 1 دسم$^3$ حجم مكعب ضلعه 1 دسم أو 0.1 م ويساوى الحجم 0.001م$^3$ (وليس 0.1م$^3$).

<u>النظام الهندسى الإنجليزى والنظام المترى للوحدات</u>

ان النظام الدولى للوحدات اخذ يحل تدريجيا الآن محل النظام الهندسى الانجليزى والنظام المترى أى نظام سم– جم – ثانية للوحدات ، إلا أنهما لا يزالا سائدين فى الكتب والمصادر الهندسية فى الوقت الحاضر . ولذلك يصبح من الضرورى لدراسة الكيمياء الصناعية والهندسة الكيميائية معرفة تحويل الوحدات من نظام الى آخر والجدول التالى يبين أهم الوحدات للأنظمة الثلاثة.

| أهم الوحدات للأنظمة الثلاثة للوحدات | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| درجة الحرارة | الطاقة | القوة | الكتلة | الزمن | الطول | |
| كلفن | جول | نيوتن | كيلو جرام | ثانية | متر | النظام الدولى |
| فهرنهايت أو | وحدة حرارية | قوة | كتلة باوند | ثانية | قدم | النظام الهندسى |

| الانجليزى | | | | باوند | بريطانية أو (قوة حصانية) (ساعة) | رانكين |
|---|---|---|---|---|---|---|
| نظام سم–جم–ثانية | سنتمتر | ثانية | جرام | داين | أرك أو جول أو سعرة حرارية | مئوية أو كلفن |

ويبين الجدول التالى العلاقة بين قيم وحدات النظــام الــدولى وقــيم وحدات النظامين الهندسى الانجليزى والمترى (سم – جم – ثانية)

## العلاقة بين قيم النظام الدولى وقيم وحدات النظام الهندسى الانجليزى ونظام سم – جم – ثانية (المترى)

| الكمية | | التحويل |
|---|---|---|
| الطول | 1م | = 100 سم |
| | | = 3.2808 قدم |
| | | = 39.37 أنج |
| الكتلة | 1 كجم | = 1000 جم |
| | | = 2.2046 كتلة باوند |
| القوة | 1 نيوتن | = 1 (كجم)(م)/(ثانية)$^2$ |
| | | = $10^5$ داين |
| | | = 0.2248 قوة باوند |
| الضغط | 1 باسكال | = 1 نيوتن /م$^2$ |
| | | = 10 داين/سم2 |
| | | = 1.4054 × $10^{-4}$ قوة باوند/أنج$^2$ |
| | | = 1 × $10^5$ بار |
| الحجم | م$^3$ | = $10^6$ سم$^3$ |
| | | = 1000 لتر (د سم$^3$) |
| | | = 35.3147 قدم$^3$ |
| | | = 264.172 كالون أمريكى |
| الكثافة | 1 كجم/م$^3$ | = 1 جم/دسم$^3$ |
| | | = 0.001 جم/سم$^3$ |
| | | = 0.06243 كتلة باوند /قدم$^3$ |
| | | = 0.00835 كتلة باوند/كالون أمريكى |

| | | |
|---|---|---|
| الطاقة | 1 جول | = 1 (كجم) (م$^2$)/(ثانية)$^2$ |
| | | = 1 نيوتن–م |
| | | = 1 وات ثانية |
| | | = $10^7$ داين سم |
| | | = $10^7$ ارك |
| | | = 10 (سم$^3$) (بار) |
| | | = 0.2390 سعرة |
| | | = 9.8692 (سم$^3$) (ضغط جوى) |
| | | = 0.7376 قدم – قوة باوند |
| | | = $9.4783 \times 10^{-4}$ وحدة حرارية بريطانية |
| القدرة | 1 وات | = 1 (كجم) (م$^2$)/(ثانية)$^3$ |
| | | = 1 جول/ثانية |
| | | = 1 (فولت) (أمبير) |
| | | = 0.2390 سعرة / ثانية |
| | | = 0.7376 قدم – قوة باوند/ثانية |
| | | = $1.341 \times 10^{-3}$ قوة حصانية |
| | | = $5.687 \times 10^{-2}$ وحدة حرارية بريطانية/دقيقة |

## وحدة المول (Mole) أو وحدة الجزئ الجرامى Gram Molecule:

وحدة المول فى النظام الدولى للوحدات هى كمية المادة التى تحتوى على عدد من الجسيمات الأولية ، مساوى لعدد ذرات الكربون الموجودة فى

0.012 كجم من نظير الكربون 12. ويحتوى المول الواحد على 6.02252 $\times 10^{-23}$ من الجسيمات الأولية . والجسيمات فى حالة معظم الغـــازات فـــى درجات الحرارة العادية تعنى الجزئيات (Molecules) ، أما فى حالة وجود الأيونات والذرات وغيرها مع الجزئيات فكلها تعتبر جسيمات أولية.

وكتلة المول تسمى الكتلة المولية أو كتلة جزئ جرامى . فكتلة مـــول من الأوكسجين تساوى 0.032 كجم ، بينما 32 كجم من الأوكسجين تكـــون كيلو مول واحد من الأوكسجين . أى أن :

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{الكتلة بالجرامات}}{\text{الكتلة المولية}}$$

$$\text{عدد الكيلومولات} = \frac{\text{الكتلة بالكيلوجرامات}}{\text{الكتلة المولية}}$$

تتكون كتل المول النسبية لمختلف العناصر والمركبات مـــن مجمـــوع الأوزان الذرية لمكونات المول على أساس مقياس اختيـــارى معـــين لكتـــل العناصر النسبية. ويستعمل نظير الكربون 12 كعنصر قياسى مرجعـــى الآن لقياس كتل العناصر الأخرى ، ووزنه الذرى يساوى 12 تمامـــا فـــى ســـلم الأوزان الذرية . ويجب التنويه هنا الـــى عـــدم الاســـتمرار فـــى اســـتعمال الاصطلاحين الوزن الـــذرى والـــوزن الجزيئـــى ، والاستعاضـــة عنهمـــا بالاصطلاحين: الكتلة الذرية والكتلة المولية أو كتلة الجزئ ، اللذين هما اكثر دقة لعدم اعتمادهما على الجاذبية الأرضية التى تختلف من محل الى آخـــر . غير ان الوزن كان الاسلوب الاساسى لمقارنة الكتل الذرية . والأوزان الذرية

النسبية الناتجة عن ذلك هى فى الحقيقة مماثلة للكتل الذرية النســبية طالمــا استخدمت نفس قيمة الجاذبية فى الحسابات .

# ب- موازنة المادة

## موازنة المادة (Material Balance)

إن أساس موازنة المادة هو قانون بناء المادة كما ذكر سابقا . ويمكن تصور تطبيق هذا القانون بتخيل صندوق فارغ يصب فيه ثلاث مجارى من المواد ويخرج منه مجرى واحد . فمجموع وزن المجارى الثلاثة الداخلة خلال فترة محددة من الزمن يجب أن يساوى مجموع وزن المجرى الخارج زائدا الوزن الاضافى المكتسب للصندوق الناشئ عن تراكم المواد فيه خلال الفترة المذكورة .

ويمكن تطبيق قانون بقاء المادة على العناصر الكيميائية أيضا ، حيث يمكن الافتراض بأنه من المستحيل عمليا تحويل عنصر الى عنصر آخر . فإذا دخلت مثلا عشرة كيلو جرامات من الكربون المفاعل ، فيجب ان تخرج عشرة كيلو جرامات من الكربون من المفاعل أو تتراكم فيه . ولا يغير شيئا شكل الاتحاد الكيميائى الذى يطرأ على الكربون عند ظروف دخوله أو خروجه المفاعل . وطالما تطبق الموازنة على عنصر الكربون او الهيدروجين أو الأوكسجين ، فالموازنة الكلية يجب ان تطبق ايضا .

## المادة الرابطة

تسهل الاعمال الرياضية غالبا فى حسابات اتحاد المواد ، اذا وجدت المادة التى تدخل العملية فى مجرى واحد فقط وتخرج منها غير متغيرة فى مجرى واحد آخر . وتسمى مادة كهذه المادة الرابطة . ومثل جيد لذلك يحدث

فى مركز (Concentrator) مستمر لمحلول ملحى . فيسيل المحلول الملحى المخفف الى المركز الذى يتبخر فيه الماء ثم يندفع خارجا المحلول الملحى
المخفف الى المركز الذى يتبخر فيه الماء ثم يندفع خارجا المحلول الملحى
المركز ، ويمكن الافتراض فى هذه العملية ، بعدم حصول اى تراكم فى المركز ، حيث يأتى كل الملح فى مجرى واحد الى الجهاز ويخرج بنفس الكمية بمجرى آخر . ويمكن ان يؤخذ الملح عندئذ كمادة رابطة فى هذه العملية . ولايضاح التطبيق المباشر للمادة الرابطة لحسابات موازنة المادة ، لنأخذ الحالة التى يراد فيها حساب كمية المادة المتبخر من 100 كجم من محلول 10% وزناً NaCl فى الماء لتركيزه الى محلول 20% وزنا NaCl . فإذا أخذنا كأساس للحل 100 كجم من المحلول الأصلى فيوجد 10 كجم من الملح و 90 كجم من الماء فيه قبل التركيز ، ويجب ان يكون هناك فى المحلول المركز الباقى 10 كجم من الملح أيضا بعد التركيز ، ويذلك لعدم فقدان أى كمية من الملح مع الماء المتبخر أثناء التركيز . ولذا يمكن اعتبار الملح مادة رابطة حيث يدخل جميعه فى مجرى واحد ويخرج دون تغير فى مجرى واحد آخر أيضا .

فإذا فرضنا X يمثل كجم من الماء الباقى فى المحلول المركز ،

$(100)\frac{10}{X+10}$ يجب ان يساوى تركيز الملح فى المحلول المركز .

$$20 = (100)\frac{10}{X+10}$$

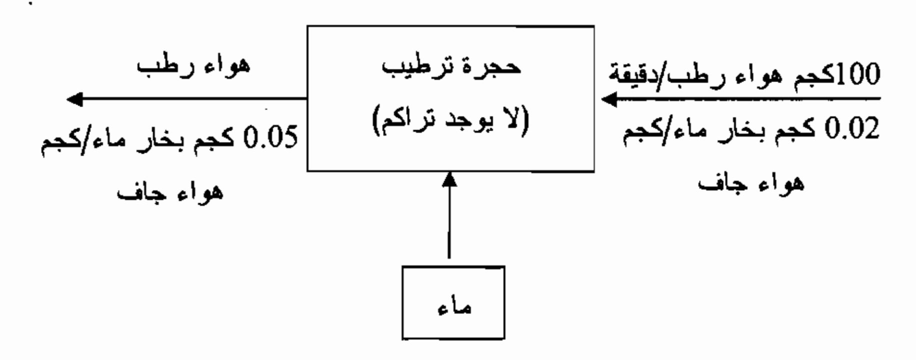
وبحل المعادلة لايجاد قيمة X ، X = 40

فقبل التركيز ، يوجد 90 كجم من الماء فى المحلول لكل 100 كجم من المحلول الأصلى أو لكل 10 كجم من الملح . وبعد التركيز يوجد 40 كجم من الماء فى المحلول النهائى لكل 10 كجم من الملح . فكمية الماء المتبخر

لكل 100 كجم من المحلول الأصلى يجب لذلك ان تساوى 90 − 40 = 50 كجم .

**مثال : تطبيق موازنة المادة المتضمن مادة رابطة فى مسائل ترطيب الهواء (Humidification) .**

فى عملية مستمرة ، 100 كجم من الهواء الرطب فى الدقيقة يحتوى على 0.02 كجم من بخار الماء لكل كجم من الهواء الجاف ، يدخل حجرة ترطيب حيث يضاف فيها بخار الماء الى الهواء ، ويحتوى الهواء الخارج من الحجرة على 0.05 كجم بخار ماء لكل كجم من الهواء الجاف . المطلوب حساب كمية الماء المضاف الى الهواء الرطب الداخل فى الدقيقة. وفيما يلى شكل يوضح موازنة المادة فى عملية ترطيب الهواء .




الحل :

ليكن أساس الحل دقيقة واحدة ، ومعادلة الى 100 كجم من الهواء الرطب الداخل الى الحجرة . كل الهواء الجاف الداخل للحجرة فى مجرى واحد يجب ان يخرج فى مجرى الهواء الخارج ، ولذا يمكن اعتبار الهواء مادة رابطة .

أفرض أن X يساوى وزن بخار الماء الداخل للحجرة فى الدقيقة ، فوزن الهواء الجاف الداخل للحجرة يجب ان يساوى $100 - X$ كجم . وحيث

ان كجم بخار ماء لكل كجم هواء جاف فى المجرى الداخل يساوى 0.02 ، لذا

$$\frac{X}{X-100}=0.02$$

X = 1.96 كجم / دقيقة

كجم هواء جاف داخل الى الحجرة = كجم هواء جاف خارج من الحجرة .

= 100 − 1.96 = 98.04 كجم /دقيقة

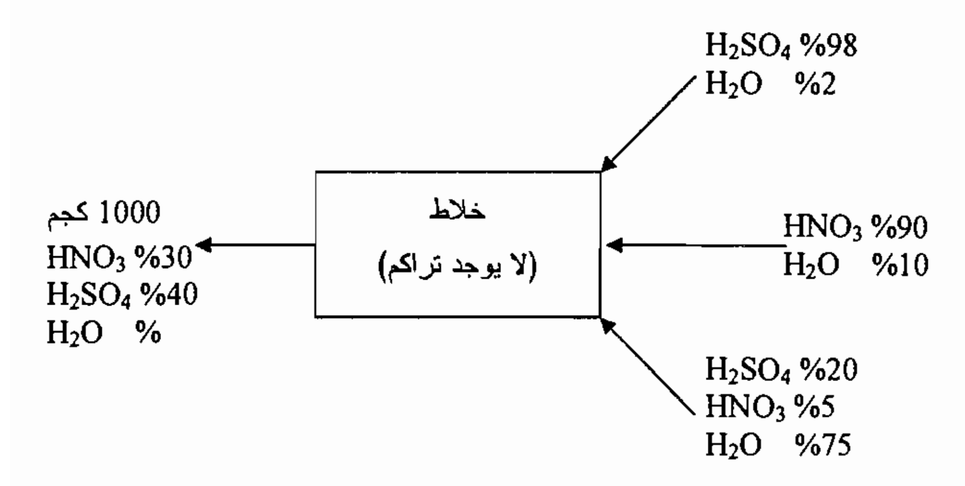
وحيث يوجد 0.05 كجم بخار الماء لكل كجم هواء جاف خارج من الحجرة ، فكجم بخار ماء خارج من الحجرة فى الدقيقة يساوى 4.90 = (98.04)(0.05)

وبما أن الحسابات المتقدمة أنجزت على أساس دقيقة واحدة ، لذلك فكجم الماء المضاف الى الهواء الأصلى فى الدقيقة يساوى كجم بخار الماء الخارج مع الهواء النهائى فى الدقيقة ناقصا كجم بخار الماء الداخل مع الهواء الأصلى فى الدقيقة ، أو 4.90 − 1.69 = 2.94 كجم من الماء أضيف الى الهواء فى الدقيقة .

**مثال 2 : تطبيق موازنات المادة على مجارى متعددة**

يراد تحضير خليط يحتوى على 30% وزنا حامض النتريك و 40% وزنا حامض الكبريتيك و 30% وزنا ماء بصورة مستمرة وذلك بخلط حامض الكبريتيك المركز (98% وزناً $H_2SO_4$ و 10% وزناً $H_2O$) ، وحامض النفاية (20% $H_2SO_4$ و 75% $H_2O$ و 5% $HNO_3$) . المطلوب حساب الكيلو جرامات الضرورية من حامض الكبريتيك المركز وحامض

النتريك المركز وحامض النفاية لكل 1000 كجم من الخليط النهائى. وفيما يلى شكل يوضح تطبيق موازنة المادة لمجارى متعددة




**الحل :**

أساس الحل 1000 كجم من الخليط النهائى

أفرض أن X = كجم حامض الكبريتيك المركز الضرورى

و Y = كجم حامض النتريك المركز الضرورى .

Z = كجم حامض النفاية الضرورى .

<u>**موازنة المواد الكلية :**</u>

الوزن الداخل = الوزن الخارج

X + Y + Z = الوزن الداخل

1000 = الوزن الخارج (أ)

<u>**موازنة $HNO_3$ :**</u>

وزن $HNO_3$ الداخل = 0.90 Y + 0.05 Z

وزن $HNO_3$ الخارج = (1000) (0.30)

$300 = Z\ 0.05 + Y\ 90$ (ب)

**موازنة $H_2SO_4$ :**

وزن $H_2SO_4$ الداخل = $Z\ 0.20 + X\ 0.98$

وزن $H_2SO_4$ الخارج = (1000)(0.40)

$400 = Z\ 0.20 + X\ 0.98$ (جـ)

تمثل المعادلات (أ) و (ب) و (جـ) ثلاثة معادلات مستقلة متضـــمنة ثلاثة مجاهيل ، يمكن حلها آنيا لتنتج :

X = 338 كجم حامض الكبريتيك المركز الضرورى

Y = 313 كجم حامض النتريك المركز الضرورى

Z = 349 كجم حامض النفاية الضرورى

---

1000 كجم مجموع الوزن

ويمكن التأكد من هذه النتائج بتطبيق موازنة الماء للعملية

وزن الماء الداخل = (338) (0.02) + (313) (0.10) + (349) (0.75)

= 300

وزن الماء الخارج = (1000) (0.30) = 300

وحيث ان وزن الماء الداخل للجهاز يساوى وزن الماء الخارج من الجهاز فموازنة الماء متوفرة والنتائج لذلك صحيحة .

## التفاعلات الكيميائية ووحدات المول

عندما تتضمن العملية تفاعلات كيميائية فالأفضل معاملة موازنات المادة على اساس حفظ العناصر باستعمال وحدات المول . فإذا احترق 24 كجم من الفحم مثلا الى ثانى أكسيد الكربون وأول أكسيد الكربون ، وكانت كمية ثانى أوكسيد الكربون المتكون 66 كجم كما يشير التحليل ، فيمكن حساب كمية أول أكسيد الكربون المتكون بموازنة الكربون .

الكتلة المولية لثانى أوكسيد الكربون هى 44 ، لذلك يوجد 44/66 = 1.5 كيلو مول من ثانى اوكسيد الكربون متكون ، وذلك باستعمال وحدات المول . وحيث أن كيلو مول واحد من $CO_2$ يحتوى على 12 كجم كربون و 32 كجم أوكسجين ، فيحتوى 1.5 كيلو مول من $CO_2$ على (1.5) (12) = 18 كجم كربون. 24 كجم من الكربون يدخل التفاعل و 18 كجم من هذا الكربون يتحول الى $CO_2$ . فبقية الكربون ، أو 24-18 = 6 كجم يجب أن يكون متحولاً الى CO. وبما أن كيلو مول واحد من CO يحتوى 12 كجم كربون و 16 كجم أوكسجين ، وحيث أن 6 كجم من الكربون فى CO ، فيجب ان يكون 0.5 كيلو مول من CO قد تكون . كيلو مول واحد من CO يزن 28 كجم ، فمجموع وزن CO المتكون (0.5) (14) = 14 كجم .

## جـ- القوانين الكيميائية والأوزان المكافئة

يمكن إيجاد العلاقة بين أوزان المواد المتفاعلة (Reactants) والمواد الناتجة (Products) فى تفاعل كيميائى من دراسة معادلة التفاعـل والكتـل المولية للمواد . فتكتب المعادلة بحيث تكون المواد المتفاعلة فى الجهة اليسرى والمواد الناتجة فى الجهة اليمنى . والكتل المولية لأى عنصر أو مركب يمكن الحصول عليها من جدول الأوزان الذرية . ولتوضيح ذلك ، يمكن أن يؤخـذ انتاج ثانى أوكسيد الكبريت بأكسدة بيرات الحديد (Pyrites) كمثال . فالمواد المتفاعلة هى الأوكسجين والبيرات ، المواد الناتجة هى ثانى أوكسيد الكبريت وأوكسيد الحديديك . ويمكن كتابة المعادلة كما يلى:

$$4FeOS_2 + 11O_2 == Fe_2O_3 + 8SO_3$$

الصيغة الكيميائية للبيرات يمكن أن تؤخذ $FeS_2$ ، والكتلة المولية لهذا المركب تساوى الوزن الذرى للحديد زائدا ضعف الوزن الذرى للكبريت أو تساوى $55.85 + (2)(32.06) = 119.97$ ويمكن الحصول على الكتل المولية للمواد الأخرى المشمولة فى التفاعل بطريقة مماثلة .

وحسب معادلة التفاعل 4 مولات من $FeS_2$ تتفاعل مع 11 مـول $O_2$ لتنتج مولين $Fe_2O_3$ و 8 مولات $SO_2$ . ويمكن كتابة ذلك بشكل يدل علـى الأوزان المشمولة بالاتحاد :

$$4FeOS_2 + 11O_2 == Fe_2O_3 + 8SO_3$$

| (4) (119.97) | (11) (32.0) | 2(159.70) | 8(64.06) |
|---|---|---|---|
| 479.88 | 352.00 | 319.40 | 512.48 |

أى أن 479.88 أجزاء وزنية $FeS_2$ تتفاعل مع 352.00 أجزاء وزنية أوكسجين لانتاج 319.40 أجزاء وزنية $Fe_2O_3$ و 512.48 أجزاء وزنية $SO_2$ .

هذه النسب الوزنية يجب ان تسرى على هذا التفاعل بغض النظر عن كمية كل المواد الموجودة . فإذا كان وزن احد المركبات معروفا ، فمن الميسور حساب الكميات النظرية للمركبات الثلاثة الأخرى . فكمية الأوكسجين الضرورية للتفاعل مع 100 كجم من كبريتيد الحديد تساوى وزن الأوكسجين اللازم لكيلو جرام من كبريتيد الحديد مضروبا بمائة . أو :

$\frac{352.00}{479.88}(100) = 73.5$ كجم من الاوكسجين اللازم للتفاعل مع 100 كجم من كبريتيد الحديد . وبطريقة مماثلة ، وزن أوكسيد الحديديك الناتج من 100 كجم $FeS_2$ يكون :

$\frac{319.40}{479.88}(100) = 66.6$ كجم

ووزن ثانى اوكسيد الكبريت الناتج = $\frac{512.48}{479.88}(100) = 106.9$ كجم

ويمكن التأكد من هذه النتائج بتحديد امكانية اجراء الموازنة الكلية .

مجموع أوزان المواد المتفاعلة = 100 + 73.5 = 173.5 كجم

مجموع اوزان المواد الناتجة = 66.6 + 106.9 = 173.5 كجم

وحيث ان وزن المواد الناتجة يساوى وزن المواد المتفاعلة فشرط الموازنة الكلية متوفر والنتائج لذلك صحيحة .

## قوانين الغازات

عند تطبيق مبادئ حسابات نسب اتحاد المواد للغازات ، فالعلاقة بين كتلة المادة ودرجة الحرارة والضغط والحجم مهمة جداً . وهناك طرق عديدة متوفرة تبين تأثير تبدل واحد أو أكثر من هذه المتغيرات . والقـوانين التـى تطبق على ما يسمى الغازات المثالية (Ideal Gases) مهمة جداً ، ولو أنهـا ليست دقيقة ولكنها تعطى نتائج وافية بالغرض للحسابات الاعتياديـة طالمـا تكون الغازات المعنية تحت ضغط لا يزيد عن ضغط جوى واحد او اثنين .

**قانون الغاز المثالى :**

أدت البحوث التجريبية لعدد كبير من الغازات المختلفة وفى ظـروف متغيرة الى المعادلة التالية ، المشتقة عملياً ، والتى تسـمى معادلـة الغـاز المثالى:

$$PV = n RT$$

حيث P = الضغط المطلق كجم/(م) (ثانية)$^2$ أو نيوتن/م$^2$ أو باسكال.

V = حجم مولات n من الغاز .

n = عدد المولات من الغاز .

T = درجة الحرارة المطلقة ك .

R = ثابت الغاز العام .

R = 8.314 (كجم) (م$^2$)/(ثانية)$^2$ (مول) (ك) .

R = 8.314 (نيوتن) (م)/(مول) (ك) .

والتعبير عنه بالوحدات الثانوية أكثر شيوعاً ، حيث يسـتعاض عـن نيوتن متر بجول :

R = 8.314 جول/ (مول) (ك)

ومقياس درجة الحرارة المطلقة يعتمد على نقطة الصفر المطلقة ، تلك الدرجة التى تتوقف عندها نظرياً حركة الجزئيات . ولقد وجد ان هذه الدرجة تساوى = −273 م° ودرجة الحرارة المطلقة بدرجات كلفن = درجة الحرارة بالمقياس المئوى + 273

**<u>مثال 3 : تطبيق قانون الغاز المثالى</u>**

احسب الحجم الذى تشغله مولان من الغاز المثالى تحت ضـــغط 120 كيلـــو باسكال Kpa وعند درجة حرارة 300 ك .

الحل :

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$V = \frac{(2)(8.314)(300)}{(120)(1000)} = 0.04157 \text{ م}^3$$

**<u>مثال 4 : تطبيق قانون الغاز المثالى</u>**

إذا كانت درجة حرارة غاز 311 ك وضغطه 96.5 كيلو باســكال ويشــغل حجما مقداره 1.416 م$^3$ ، فما حجمه اذا تغيرت درجة الحرارة الـــى 339 ك والضغط الى 172.4 كيلو باسكال ؟

**الحل :**

يمكن التعبير عن الظروف الأولى حسب قانون الغاز المثالى :

$$(96.5)\ (1.416) = (n)\ (R)\ (311) \qquad (1)$$

دع $V_2$ يمثل الحجم فى الظروف الثانية والتى يمكن التعبير عنها :

$$(172.4)\ (V2) = (n)\ (R)\ (339) \qquad (2)$$

وحيث لم يضف أو يؤخذ غاز من الجهاز فعدد مولات الغاز يجب ان تكـون متساوية فى المعادلتين (1) و (2) . كما أن قيمة R ثابتة لكل المعادلتين وذلك لاستعمال نفس الوحدات للكميات المماثلة . وبتقسيم المعادلة (2) على المعادلة (1) يحذف n و R وينتج حجم الغاز فى الظروف الثانية .

$$\frac{(172.4)(V_2)}{(96.5)(1.416)} = \frac{(n)(R)(339)}{(n)(R)(311)}$$

$$\text{م}^3\ 0.864 = \frac{(1.416)(96.5)(399)}{(172.4)(311)} = V_2$$

## قانون دالتون Dalton's Law

يعرف الضغط الجزئى لكل من الغازات المكونة لخليط غـازى بانـه الضغط الذى يسلطه الغاز المكون لو وجد لوحده فى نفس حجم وعند نفـس درجة حرارة الخليط الغازى . وينص قانون دالتون على أن الضغط الكلـى لخليط من الغازات المثالية يساوى حاصل جمع الضغوط الجزئيـة للغـازات المكونة التى يتألف منها الخليط ، أى أن :

$$P = p_a + p_b + p_c + \ldots\ldots\ldots$$

حيث : P الضغط الكلى و $p_a$, $p_b$, $p_c$ الخ ... الضغوط الجزئية لكـل مـن الغازات المكونة .

ونتيجة طبيعية مهمة جداً لقانون دالتون تنص على ان نسبة الجـــزء المولى Mole Fraction لغاز مكون فى خليط من الغازات المثالية يســـاوى الضغط الجزئى لهذا المكون مقسوماً على الضغط الكلى .

$$X_a = \frac{n_a}{n_a + n_b + n_c + \ldots\ldots} = \frac{p_a}{p}$$

ويمكن البرهنة على ذلك باستعمال قانون الغاز المثالى بالاقتران مع قـــانون دالتون ، لذا فللغاز المثالى :

$$(1)\, p_a V = n_a RT$$

$$(2)\, (p_a + p_b + \ldots\ldots)V = PV = (n_a + n_b + \ldots)\, RT$$

وبتقسيم المعادلة (1) على المعادلة (2) :

$$\frac{p_a}{P} = \frac{n_a}{n_a + n_b + n_c + \ldots\ldots} = X_a$$

## قانون اماكات Amagat's Law

يعرف حجم الغاز النقى فى خليط من الغازات بأنه الحجم الذى يشغله ذلك الغاز لو وجد لوحده فى نفس درجة حرارة وضغط الخلـــيط الغـــازى . وينص قانون اماكات على ان الحجم الكلى الذى يشغله غازى يساوى حاصل جمع حجوم الغازات النقية ، أو :

$$V = V_a + V_b + V_c + \ldots.$$

حيث V = الحجم الكلى و $V_a$, $V_b$, $V_c$ الخ .... حجوم الغازات النقية التـــى يتألف منها الخليط .

وتنص نتيجة طبيعية لقانون اماكات على ان نسبة الجزء المولى لغـاز فـي خليط من الغازات المثالية ، تساوى حجم الغاز النقى مقسوماً علـى الحجـم الكلى للخليط ، أو

$$X_a = \frac{V_a}{V}$$

ويمكن اثبات ذلك بنفس الاسلوب الذى اتبع لاثبات قانون دالتـون . بمـا ان النسبة المئوية للمول تساوى نسبة الجزء المولى مضروبا بمائـة . والنسـبة المئوية للحجم تساوى نسبة الجزء الحجمى مضروباً بمائة . ولذا يمكن القول بأن النسبة المئوية للحجم لغاز فى خليط من الغازات المثالية تسـاوى دائمـاً نسبته المئوية المولية فى الخليط . وتستعمل هذه الحقيقة بصورة واسعة فـي حسابات نسب اتحاد المواد لتسهيل الحسابات المعتمدة على تحاليـل النسـب المئوية للحجم فى خليط غازى .

## مثال 5: تعيين معدل سرعة جريان الغاز

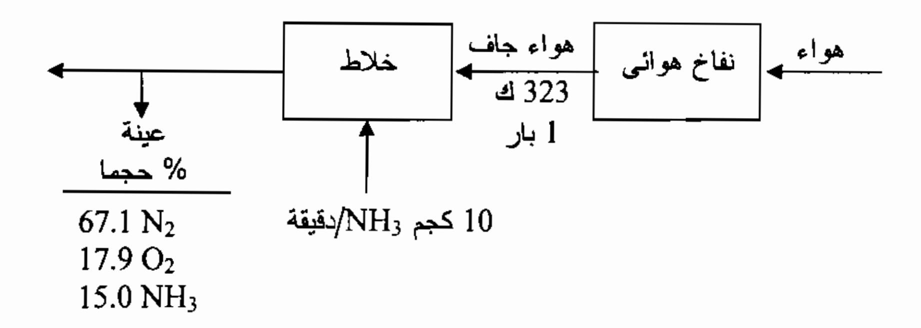
يدفع نفاخ (Blower) هواء جاف بدرجة حرارة تساوى 323 كلفـن وضغط يساوى بار واحد ، ثم يضاف الى الهواء المـدفوع 10 كجـم مـن الامونيا فى الدقيقة . وعند تحليل عينة من الخليط الغازى تبين انه يتكون من:

NH, %15.0, $O_2$ %17.9, $N_2$ %67.1

حجماً المطلوب حساب معدل سرعة الهواء المدفوع بالنفاخ كمتر مكعب فـي الثانية. يمكن اعتبار تركيب الهواء الجاف $O_2$ %21, $N_2$ %79 .

الحل :

الشكل يبين رسماً تخطيطياً للعملية




**الشكل: عملية لتعيين معدل سرعة جريان الهواء**

أساس الحل : دقيقة واحدة .

عدد كيلو مول $NH_3$ فى الخليط الغازى = $\frac{10}{17}$= 0.59 كيلو مول . 0.59 كيلو مول = 15% حجما من الخليط الغازى = 15% من الخليط الغازى .

د ع س = مجموع الكيلومولات من $O_2$ و $N_2$ و $NH_3$ فى الخليط .

0.15 س = 0.59

س = 3.93

عدد الكيلو مولات للأوكسجين والنتروجين فى خليط الامونيا والهواء يساوى عدد الكيلومولات للأوكسجين والنتروجين فى الهواء المدفوع بالنفاخ :

= 3.93 – 0.59 = 3.34 كيلو مول من الهواء يدفعه النفاخ على أساس دقيقة واحدة .

معدل سرعة الهواء باستعمال قانون الغاز المثالى

$$V = \frac{nRT}{P}$$

n = 3.34 كيلو مول = (3.34) (1000) مول

$$V = \frac{(1000)(3.314)(8.314)(323)}{100.000} = 89.693 \text{ م}^3\text{/دقيقة}$$

**مثال 6: تعيين الكتلة المولية والكثافة لخليط غازى :**

المطلوب حساب معدل الكتلة المولية والكثافة للهواء الجاف عند درجة حرارة 294.4 كلفن وضغط 0.973 بار ، مع فـرض ان الهـواء الجـاف يحتوى على 21% $O_2$ و 79% $N_2$ حجما .

**الحل :**

أساس الحل : كيلو مول واحد من الهواء الجاف

| المكون | % حجما | نسبة الجزء المولى | الكتلة المولية | كيلو جرام فى كيلو مول من الهواء الجاف |
|---|---|---|---|---|
| $O_2$ | 21.0 | 0.21 | 32.0 | 6.72 = (32)(0.21) |
| $N_2$ | 79.0 | 0.79 | 28.0 | 22.12 = (28)(0.79) |
| المجموع | | | | 28.84 |

كيلو مول واحد من الهواء يزن 28.8 كجم ، لذلك فمعدل الكتلة المولية للهواء هو 28.48 .

حجم كيلو مول واحد من الهواء عند درجة 294.4 كلفن وضغط 0.973 بار هو $V = \frac{nRT}{P}$ .

$$V= \frac{(1)(1000)(8.314)(294.4)}{(0.973)(100.000(} = 25.156 \text{ م}^3$$

كثافة الهواء الجاف عند 294.4 كلفن و 0.973 بار هى $\frac{28.84}{25.156} = 1.1464$ كجم/م$^3$

**مثال 7: تعيين تحلل أو انفكاك (Dissociation) الغازات :**

يتفكك $N_2O_4$ جزئياً فى الحالة الغازية حسب المعادلة التالية :

$$N_2O_4 = 2NO_2$$

فإذا وجد 24.0 جم من خليط غازى محتوياً علـــى $N_2O_4$ و $NO_2$ يشـــغل حجماً مقداره 15.100 سم$^3$ عند درجة حرارة 363 كلفن وضغط 0.973 بار . المطلوب حساب النسبة المئوية لتفكك $N_2O_4$ الى $NO_2$ .

**الحل :**

أساس الحل : 24.0 جم $N_2O_4$ قبل التفكك .

الكتلة المولية لغاز $N_2O_4$ = 92

مول من $N_2O_4$ موجود قبل التفكك = $\frac{24.0}{92}$ = 0.261

وحيث أن مولين من $NO_2$ تتكون من مول واحدة $N_2O_4$ تتفكك 2 X = عدد مولات $NO_2$ متكونة .

وعدد المولات النهائية فى الغاز = عدد مولات $N_2O_4$ + عدد مولات $NO_2$
= (0.261 – X) + 2 X

وباستعمال قانون الغاز المثالى ، العدد النهائى لمولات الغاز هى :

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$= \frac{(0.973)(100.000)(15.000)}{(8.314)(363)(1.000.000)} = 0.487$$ مول

لذلك ، 0.487 = 2 X + (0.261 – X)          ∴ X = 0.226

النسبة المئوية لتفكك $N_2O_4$ هى $\frac{0.226}{0.261}(100)$ = 86.7%

## د- موازنة الطاقة

ينص قانون حفظ الطاقة على ان الطاقة لا تفنى ولا تستحدث ، ومجموع كمية الطاقة الداخلة لجهاز معين يجب ان تساوى الطاقة الخارجة زائداً أى طاقة متراكمة فى الجهاز . ويسمى التعبير الرياضى لهذا القانون موازنة الطاقة . ويوجد نوعان أساسيان للطاقة هما الطاقة الكامنة والطاقة الحركية . الطاقة الكامنة تشير الى طاقة الجسم أو المادة الناتجة عن موضع ذلك الجسم أو المادة نسبة الى مادة أخرى . مثلا قطعة فحم تحتوى على طاقة كامنة معينة عندما توضع عند مسافة ثابتة من سطح الأرض وذلك لقدرتها على السقوط والارتطام بسطح الأرض بقوة يعتمد على كتلتها وسرعتها . وتشير الطاقة الحركية الى الطاقة الناشئة عن الحركة. فالرصاصة بعد انطلاقها يكون لها طاقة حركية ناشئة عن حركتها .

انسياب الحرارة من جسم الى آخر يمكن اعتباره طاقة فى حال انتقال (Energy in Transition) فعندما تنساب الحرارة من الجسم الحار الى الجسم البارد تزداد الطاقة الداخلية للجسم البارد على حساب الطاقة الداخلية للجسم الذى انتقلت منه الحرارة .

الشغل نوع آخر من الطاقة فى حالة انتقال . ويعرف الشغل بالطاقة المنتقلة بفعل قوة ميكانيكية متحركة تحت ضوابط معينة خلال مسافة ملموسة . ولا يمكن خزن الشغل كشغل ، ولكن القدرة لعمل شغل يمكن خزنها كطاقة كامنة أو طاقة حركية أو طاقة داخلية .

## السعة الحرارية والحرارة النوعية :

يتطلب غالباً فى أكثر الأعمال الكيميائية ذات العلاقة بالحرارة حساب كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جسم معين قيمة معينة . ويمكن حساب ذلك باستعمال السعة الحرارية أو الحرارة النوعية . وتعرف السعة الحرارية بكمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كمية معينة من المادة درجة حرارية واحدة .

والحرارة النوعية لجسم معين هى نسبة السعة الحرارية لذلك الجسم الى السعة الحرارية لوزن مساو له من الماء فى درجة حرارة 288.13 كلفن . فإذا كانت الحرارة النوعية لمادة ما تساوى 2.3 مثلاً فمعناها أنه يتطلب : 4.184 × 2.3 كيلو جول لرفع درجة حرارة كجم من تلك المادة درجة كلفن واحدة .

ويمكن التعبير عن السعة الحرارية للمادة على اساس الوزن أو الكتلة المولية ، فالسعة الحرارية المولية للماء عند درجة حرارة 288.13 كلفن تساوى 75.3 جول /(مول) (ك) ، كما يمكن التعبير عن السعة الحرارية للماء 4.184 جول / (جم) (ك) .

## متوسط السعة الحرارية للغازات :

يتطلب غالباً ، كما ذكر آنفاً ، حساب كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة غاز ما من درجة حرارة الى اخرى . وحيث ان السعة الحرارية للغازات تتغير مع درجة الحرارة ، لذا فمعرفة متوسط (أو معدل) السعة الحرارية لغاز ما على مدى درجات الحرارة المشمولة أمر مرغوب

فيه جداً . فإذا كان متوسط السعة الحرارية معروف فمن الســهولة حســاب الحرارة الكلية بضرب متوسط السعة الحرارية بتغير درجة الحرارة وبعــدد المولات او الكيلومولات للغاز.

ومن الممكن حساب السعة الحرارية للغازات عند اى درجة حرارة من معادلات من النوع :

$$C_p = a + bT + cT^2$$

حيث $C_p$: = السعة الحرارية عند ضغط ثابت ودرجة حرارة مطلقــة T و a, و b و c ثوابت تجريبية (Empirical constants) لكل غاز .

يمكن الحصول على معدل السعة الحرارية لمدى درجات حرارة معينة بايجاد التكامل (Intergration) لمعادلة شبيهة للمعادلـــة . كمـــا ان اعتبـــار متوسط السعة الحرارية للغازات الشائعة ، فالهواء والاوكسجين والنتـــروجين والهيدروجين وأول أكسيد الكربون وبخار الماء وثانى أوكسيد الكربون ، على أنها السعة الحرارية عند معدل الدرجة الحرارية المطلقـــة خـــلال التســـخين يتضمن إدخال خطأ ضئيل فقط . وبوجه عام يمكن افتراض عدم تأثر الســـعة الحرارية للغازات الشائعة بالضغط اذا كانت درجات الحرارة اعلى من 273 كلفن والضغط أقل من 5 بار ، وتسهل حسابات المحتويات الحرارية للغازات باستعمال جداول أو مخططات تبين متوسط الســـعة الحراريـــة أو محتـــوى الحرارة المحسوسة (Sensible Heat) بالنسبة الى درجة حرارة مرجعيـــة ملائمة . ويبين الجدول متوسط السعة الحرارية الكيلو مولية عنـــد ضـــغط ثابت للغازات الشائعة بين درجة الحرارة المرجعية 273.15 ودرجة الحرارة النهائية كلفن التى يسخن اليها الغاز . وتجرى معظم حسابات نســـب اتحـــاد المواد بظروف يكون الضغط عندها ثابت. غير انه اذا سخن الغاز عند حجم ثابت فالحرارة المتطلبة لرفع درجات حرارة معينة تكـــون اقـــل عمـــا هـــو

ضرورى عند ضغط ثابت ، وذلك لعدم تطلب اى طاقة لشغل التمدد (Work of Expansion) ، لقد وجد ان السعة الحرارية المولية للغازات المثالية عند حجم ثابت تساوى السعة الحرارية المولية عند ضغط ثابت ناقصاً ثابت قانون الغاز المثالى R فى وحدات منسجمة :

$$C_v = C_p - R$$

ولذلك إذا كانت السعة الحرارية المولية لثانى أوكسيد الكربون عند ضغط ثابت = 38.70 جول /مول (ك) فالسعة الحرارية عند حجم ثابت تساوى :

38.70 − 8.314 = 30.386 جول / (مول) (ك)

ووحدة R يجب ان تكون نفس وحدات السعة الحرارية ، فوحدة R فى المثال أعلاه تساوى 8.314 جول / (مول) (ك) .

<u>مثال 8 تطبيق استعمال متوسط السعة الحرارية :</u>

المطلوب حساب كمية الحرارة اللازمة لتسخين 10 مولات $CO_2$ من 373 الى 773 ك عند ضغط ثابت مقداره بار واحد

**الحل :**

إن قيم السعات الحرارية المعطاة فى جدول (   ) هى ضغط ثابت مقداره 1.013 بار ، وسوف تطبق هذه القيم نفسها عند ضغط ثابت مقداره بار واحد .

من الجدول ( ) قيمة السعة الحرارية لثانى أوكسيد الكربــون بــين 273 و 373 ك هى 38.166 جــول/ (مــول) (ك) . وبفــرض المحتــوى الحرارى يساوى صفر عند 273 ك ، فيكــون المحتــوى الحــرارى ب 10 مولات لثانى أوكسيد الكربون عند 373 ك :

(38.166) (10) (373 – 273) = 38.166 جول

متوسط السعة الحرارية لثانى أوكسيد الكربون بين 273 ك و 773 ك يساوى 44.685 ومجموع المحتوى الحرارى للغاز عند 773 ك :

(44.685) (10) (773 – 273) = 223.425 جول

فمجموع الحرارة المضافة لرفع درجة حرارة الغاز مــن 373 الــى 773 ك هى الفرق بين المحتوى الحرارى عند 373 ك والمحتوى الحرارى عند 773 ك :

223.425 – 38.166 = 185.259 جول / 10 مولات $CO_2$

<u>حرارة التفاعل</u>

تصاحب التفاعلات الكيميائية انبعاث أو امتصاص حرارة عند التفاعل. ويعبر دائماً عن حرارة التفاعل بوحدات المول فى موازنــات الطاقــة عنــد حسابات نسب اتحاد المواد ، وذلك حتى يمكن تطبيقها مباشرة فــى معادلــة التفاعل . فإذا تفاعل مثلا مول واحد من CaO عند درجة حرارة 291 ك مع مول واحد من $CO_2$ عند درجة حرارة 291 ك لانتــاج مــول واحــد مــن $CaCO_3$ عند درجة حرارة 291 ك ، فالحرارة المنبعثة تســاوى 182.422 جول . ويمكن التعبير عن ذلك :

$CaO + CO_2 = CaCO_3 +$ 182.422 جول

ولو انعكس هذا التفاعل لوجب تزويد وسط التفاعل بحرارة قيمتهـا 182.422 جول قبل ان يتحلل مول واحد من $CaCO_3$ عند درجــة 291 ك الى مول واحد من CaO ومول واحد من $CO_2$ (كلاهما عند درجة حــرارة 291 ك).

لذا يمكن تعريف حرارة التفاعل ، بصورة عامة ، على أنهــا كميــة الحرارة المنبعثة أو الممتصة عند حدوث التفاعل (مع اعتبار المواد المتفاعلة والناتجة فى حالتها الاعتيادية عند درجة 291 ك وضغط بار واحد).

القيم الحرارية للتفاعل مع محتوى الحرارة المحسوسة للمواد الداخلــة الى الجهاز والخارجة منه ، تشكل أساس معظم موازنات الطاقة فى حسابات نسب اتحاد المواد . ولتسهيل هذه الحسابات ، تختار دائماً درجــة حــرارة ملائمة يفرض عندها المحتوى الحرارى مساوياً لصفر .

**<u>مثال 9 تطبيق موازنة الطاقة الحرارية على الاحتراق</u>**

يحترق 100 كجم من الكربون النقى الى $CO_2$ مع الكمية الضرورية نظريــاً من الهواء الجــاف (79% $N_2$ و 21% $O_2$) لتزويــد الأوكســجين الــلازم للاحتراق. يدخل الكربون والهواء الى الحارق (Bruner) عند درجة حرارة 291 ك ، وتخرج الغازات الناتجة عند درجة حرارة 2273 ك ، كما يعمــل الحاق عند ضغط ثابت مقدراه بار واحد . المطلوب حساب كميــة الحــرارة المنبعثة .

**الحل :**

أساس الحل : 100 كجم من الكربون النقى عند درجة حرارة 291 ك والتى عندها يعتبر مستوى الطاقة يساوى صفر .

التفاعل الكامل :

$C + O_2 = CO_2 +$ 393.654 كيلو جول

الحسابات المبدئية :

كيلو مول كربون = $\frac{100}{12} = 8.34$

كيلو مول $O_2$ يتطلب من الهواء = 8.34

كيلو مول هواء يتطلب = $\frac{(100)(8.34)}{21} = 39.7$

كيلو مول $CO_2$ فى الغاز الناتج = 8.34

كيلو مول $N_2$ فى الغاز الناتج = (39.7) (0.79) = 31.36

موازنة الطاقة الحرارية :

الطاقة الحرارية الداخلة :

الحرارة المحسوسة فى الهواء = O (الهواء يدخل عند مستوى الصفر للطاقة)

الحرارة المحسوسة فى الكربون = O (الكربون يدخل عند مستوى الصفر للطاقة)

حرارة التفاعل = (8.34) (393.654) = 3.283.083 كيلو جول

مجموع الطاقة الحرارية الداخلة = 3.283.083 كيلو جول

الطاقة الحرارية الخارجة = متوسط السعة الحرارية المولية لـــ$CO_2$ عند ضغط ثابت بين 291 و 2273 ك = 54.52 كيلو جول /(كيلــو مــول) (ك) .

متوسط السعة الحرارية المولية لـــ$N_2$ عند ضغط ثابت بين 291 ك و 2273 ك = 33.43 كيلو جول/(كيلو مول) (ك).

مجموع الحرارة المحسوسة الخارجة فى الغازات :

(8.34) (54.52) (291−2273) + (31.36) (33.43) (2273−291)

= 901.209 + 2.077.859 = 2.979.068 كيلو جول

مجموع الطاقة الحرارية الخارجة = 2.979.068 + الحرارة المنبعثة الموازنة الكلية للطاقة الحرارية .

مجموع الطاقة الحرارية الداخلة = مجموع الطاقة الحرارية الخارجة

الحرارة المنبعثة = 3.283.083 – 2.979.069 = 304.014 كيلــو جول

## الأسئلة

1- إشرح النظام الدولى للوحدات ؟

2- أذكر الوحدات الأساسية للوحدات فى النظام الدولى؟

3- تكلم عن ما يأتى :

أ- وحدة المول

ب- المادة الرابطة

ج- التفاعلات الكيميائية ووحدات المول

4- أذكر مع الشرح

أ- قانون الغاز المثالى

ب- قانون دالتون

ج- قانون أماكات

5- أشرح كيف يمكن تعيين ما يلى :

أ- معدل سريان جريان الغاز

ب- الكتلة المولية والكثافة لخليط غازى

ج- تحلل أو تفكك الغازات

6- أشرح المعانى التالية :

أ- السعة الحرارية والحرارة النوعية

ب- متوسط السعة الحرارية للغازات

ج- حرارة التفاعل

7- وضح كيف يمكن تطبيق استعمال متوسط السعة الحرارية ؟

8- وضح كيف يمكن تطبيق موازنة الطاقة الحرارية على الإحتراق ؟

# الباب الثانى

# البترول الخام [ النفط الخام ]



# الباب الثانى

## البترول الخام (النفط الخام)

### المقدمة :

البترول الخام عبارة عن مزيج من مجموعة كبيـــرة مـــن المركبـــات الهيدروكربونية ويتواجد فى الطبيعة متجمعاً فى باطن الأرض وعلى أعمـــاق مختلفة. وقد تكون منذ أمد بعيد نتيجة تحلل المخلفات الحيوانية والنباتية بفعل الضغط والحرارة . والهيدروكربونات مركبات كيميائية تحتوى على عنصرى الهيدروجين والكربون فقط ، وقد تكون سوائل أو غازات أو جوامد فى درجة الحرارة والضغط العاديتين وفقاً لما يكون تركيب جزئياتها من تعقيد . وكذلك التجمعات الطبيعية قد تكون فى حالة غازية أو سائلة أو جامدة حسب التناسب بين مختلف المواد الهيدروكربونية الموجـــودة فـــى هـــذا المـــزيج أو ذاك .

وتطلق كلمة البترول عند استعمالها فى أوسع معانيهـــا علـــى جميـــع الهيدروكربونات التى تتكون فى باطن الأرض بصورة طبيعية ولكن الكلمـــة بمعناها التجارى الضيق تقتصر عادة على التجمعات السائلة ، أى النفط الخام ، بينما يطلق على التجمعات الغازية اسم "الغاز الطبيعى" وعلـــى التجمعـــات الجامدة اسم "الاسفلت" أو "الشمع" حسب طبيعة تركيبها .

وتحتوى معظم انواع البترول الخام السائل على هيدروكربونات غازية أو صلبة ذائبة فى السائل . وتتحرر الغازات من المحلول السائل عند تقليـــل الضغط فى عمليات استخراج البترول الخام أو خلال المراحل الأولـــى مـــن

التكرير ، حيث تمثل جزءا من مجموع انتاج الغاز الطبيعى . وأما الجوامد فإن بعضها يستخلص خلال عمليات التكرير بشكل اسفلت أو شمع ، ويبقى البعض الآخر محلولاً فى منتجات البترول السائلة .

## أنواع البترول الخام

تختلف أنواع البترول الخام من حيث خواصها الطبيعية كالمظهر (Appearance) والتماسك (Consistincy) باختلاف مصدرها . فتتفاوت من سوائل رجراجة (Mobile) ذات لون بنى . يميل الى الصفرة الى سوائل سوداء مرتفعة اللزوجة وشبه صلبة . ويرجع هذا الاختلاف الى نسب مكونات البترول من الهيدروكربونات المختلفة خاصة نسبة البارافينات والنفثينات ، وسواء كان البترول محتوياً على بارافينات بنسبة عالية أو نفثينات بنسبة عالية ، فقد تكون نسبة الهيدروكربونات الخفيفة مرتفعة ويكون النفط عندئذ رجراجاً أو محتوياً على مقدار كبير من الغازات الذائبة فيه . كما قد تكون المركبات الهيدروكربونية التى يتألف منها هى مركبات ثقيلة ويكون البترول عندئذ مرتفع اللزوجة وخالى من الغازات الذائبة أو محتوياً على كمية ضئيلة منها .

وتتحكم طبيعة البترول الخام الى حد ما فى نوع المنتجات المستخلصة منه وملائمتها للاستعمال فى مجالات معينة . فالبترول الخام النفثينى هو أنسب من غيره لانتاج الاسفلت ، والبترول الخام البارافينى أنسب لانتاج الشمع . كذلك البترول الخام النفثينى ، خصوصاً اذا كان عطرياً ، يؤدى الى انتاج زيوت تزييت (Lubricating oils) تكون لزوجتها شديدة التأثر بالحرارة . غير ان طرق التكرير الحديثة تحقق قدراً كبيراً من المرونة فى استخدام مختلف انواع النفط الخام لصنع أى نوع مرغوب فيه من المنتجات .

تصنف أنواع البترول الخام عادة الى ثلاثة أصناف حسب مكوناته من الهيدروكربونات التى تحتوى عليها .

1- **بترول برافينى الأصل** : يتألف هذا النوع بصورة رئيسية من هيدروكربونات برافينية . ويحتوى على شمع البارافين وهو خالى أو يكاد يكون خالياً من المواد الاسفلتية . ويعطى هذا النوع من البترول عادة انتاجاً حسناً من شمع البرافين وزيوت التزييت الممتازة .

2- **بترول نفثينى الأصل :** يتألف هذا النوع بصورة رئيسية من النفثينات. ويحتوى على كمية قليلة من شمع البارافين او يكون خالياً منه ، الا انه يحتوى على نسبة عالية من المواد الاسفلتية . ويعطى زيوت تزييت ذات لزوجة أكثر تأثراً بالحرارة من زيوت التزييت المنتجة من البترول البارافينى ، ولكن يمكن تحسين زيوت التزييت هذه وجعلها مماثلة لتلك النتيجة من أنواع النفط البارافينية بعمليات تكرير خاصة . ويسمى هذا النوع من البترول الخام ايضاً البترول الخام الاسفلتى الأصل .

3- **بترول مختلط الأصل :** ويتألف هذا النوع من البترول من مزيج من البرافينات والنفثينات ونسب قليلة من العطريات . ويحتوى على مقادير وافية من كل من شمع البرافين والمواد الاسفلتية.

ومن الجدير بالذكر أن هناك تداخلاً بين هذه الأصناف من أنواع البترول الخام ، ولكن الغالبية العظمى من أنواع النفط الطبيعية هى من نوع البترول المختلط الأصل .

## التقطير (Distillation)

تعتبر عملية فصل مكونات البترول الخام الرئيسية بالتقطير الخطوة الأولى فى مجال الصناعات النفطية . وهذه أهم عمليات التكرير إذ أنها بالاضافة الى الفصل تلعب دوراً مهماً فى تكرير المنتجات البترولية وفقاً للمواصفات التسويقية .

ومن الصفات المميزة الرئيسية لمختلف المنتجات البترولية قابليتها للتطاير أو التبخر ، وتتوقف هذه القابلية على الحجم الجزيئى . ففى المركبات المتشابهة النوع تنخفض قابلية التبخر كلما كبر الحجم الجزيئى . فالجازولين سائل يتبخر بسهولة فى الظروف العادية لدرجة الحرارة والضغط ، أما الكيروسين وزيت الوقود فيلزم لتبخرهما حرارة أعلى . والمنتجات الجامدة فى الأحوال العادية كشمع البارافين مثلاً ، يتطلب تسخينها الى درجات حرارة أعلى لتسييلها الى درجات حرارة أكثر ارتفاعاً لتبخرها .

وترتبط قابلية التطاير بدرجة الغليان ، فالسائل الذى درجة غليانه منخفضة يكون أكثر تطايراً من السائل الذى غليانه مرتفعة . وعند تسخين سائل ما تزداد طاقة جزيئاته ويصبح فى مقدور عدد كبير منها تخطى سطح السائل الى الفضاء ، أى أن عدداً كبيراً من الجزئيات يتحول الى حالة بخار . وعندما يعادل ضغط البخار الضغط الجوى يغلى السائل . وتشكل درجة الحرارة التى يغلى عندها السائل البترولى درجة غليانه . وتبقى هذه الدرجة ثابتة الى ان يتبخر جميع السائل . وهذه احدى الصفات المهمة التى تتميز بها المواد النقية . وتتغير درجة الغليان بتغير الضغط . فالماء النقى يغلى مثلاً فى الضغط الجوى العادى عند درجة حرارة 373 كلفن ، وكذلك تتميز كل من

الهيدروكربونات الموجودة فى النفط الخام بدرجة غليان خاصة . وتـنخفض درجة الغليان بانخفاض الضغط وترتفع بارتفاعه .

**التقطير المعملى البسيط :**

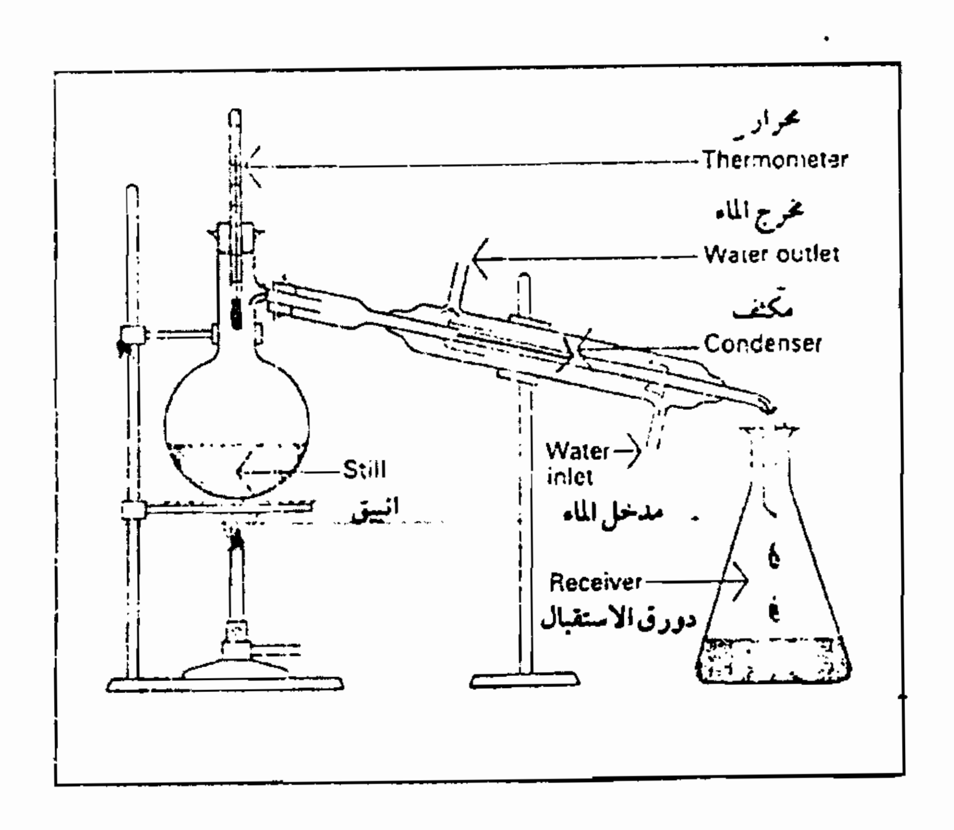
التقطير عبارة عن عملية فيزيائية لفصل سائل أو أكثر من مزيج متجانس . وتنجز عملية التقطير من خلال تبخير السائل بالتسخين واعادة تكثيفه . تعتمد عملية فصل السوائل بالتقطير على الفرق فى درجات غليان مكونات المزيج . وتتم عملية التقطير فى أبسط صورها فى جهاز بسيط للتقطير فى المعمل ومبين فى الشكل التالى حيث يغلى السائل فى دورق (Flask) ويكثف البخار فى انبوب أو مكثف (Condenser) يحيط به ماء بارد وجارى ويجمع المستقطر (Distillate) فى دورق الاستقبال .

وفى حالة مزيج متجانس من عدة مركبات سائلة تختلف فى درجات غليانها ، ويتميز كل مركب منها بضغطه البخارى الخاص ، والضغط البخارى الكلى للمزيج السائل يساوى مجموع الضغوط البخارية لهذه المركبات . ويغلى المزيج هذا عندما يعادل الضغط البخارى الكلى الضغط (الخارجى) فوق السائل .

وعند تقطير مزيج كهذا تتبخر جزئيات كل مركب ، ويتوقف تركيب البخار الناتج على الضغوط البخارية وعلى تركيز المركبات فى المزيج السائلى . يتناسب الضغط البخارى للمركبات السائلة عكسياً مع درجة غليانها. فيزداد الضغط البخارى مع انخفاض درجة الغليان وبالعكس ، لذلك فإن المستقطر يكون غنياً بالمركبات الأكثر تطايراً بينما السائل المتبقى فى الانبيق غنياً بالمركبات الأقل تطايراً . وباستمرار التقطير يتغير تركيب كل من المواد

المستقطرة والمتخلفة تدريجياً ، الى ان يتبخر السائل بكامله ويتقطر فى وعاء الاستقبال .

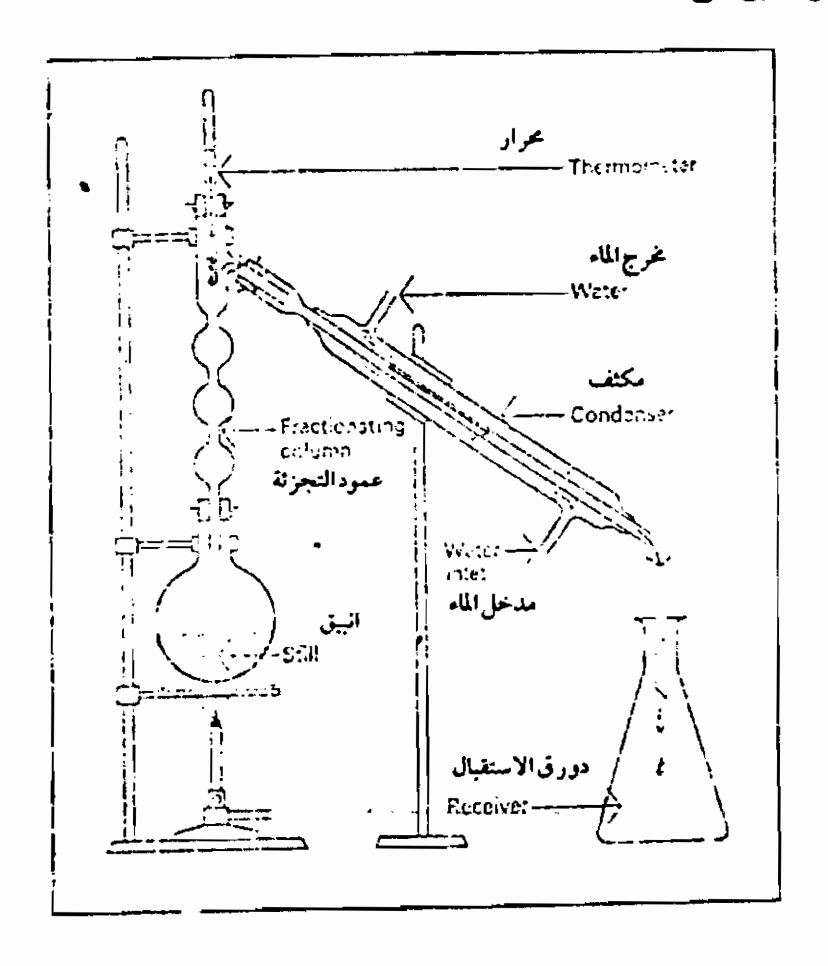
يبدأ الغليان عند درجة حرارة تكون ضمن حدود درجات غليان مركبات المزيج ، وتعتمد على نسبة وجود المركبات فى المزيج ودرجة الغليان الأولية (Initial Boiling point) هى درجة الحرارة التى تسقط فيها أول قطرة . وتزداد درجات الغليان تدريجياً أثناء التقطير فتتقطر المركبات التى ترتفع فيها قابلية التطاير ، ويزداد تركيز المركبات التى ترتفع درجات غليانها فى السائل المتبقى الى أن تتبخر آخر قطرة من السائل عند أعلى درجة حرارة هى درجة الغليان النهائية (Final Boiling point) .




جهاز معملى للتقطير البسيط

## التقطير التجزيئى المعملى Laboratory Fractional Distillation

لا يمكن فصل المركبات لمزيج ما بصورة نقية فى عملية تقطير واحدة باستعمال جهاز تقطير بسيط . وينتج عند اعادة تقطير المستقطر مستقطر أغنى بالمركبات الأكثر تطايراً ، ولكن الكمية المنتجة تكون قليلة اذ أن قسماً من المركبات يبقى دائماً . ومن الضرورى لفصل العناصر فصلاً جيداً وبصورة نقية ان تكرر عملية التبخير والتكثيف لعدة مرات وبصفة مستمرة ، ويمكن انجاز ذلك باستعمال عمود تجزئة بين الانبيق والمكثف كما هو مبين فى الشكل .




**الشكل جهاز تقطير تجزيئى معملى**

وبهذة الطريقة يتكثف بعض البخار المتصاعد من السائل المغلـــى . وبتكثيف المزيد من البخار المتصاعد تنتج الحرارة التى تعمل علـــى اعـــادة تبخير مركبات السائل الخفيفة ذات درجـــات الغليـــان المنخفضـــة . وهـــذة المركبات تتكثف مرة أخرى، وهكذا تستمر عملية التكثيف والتبخير حتى نهاية العمود. من خلال هذه العملية تتكثف المركبات الثقيلة الأقل تطايراً وتجـــرى عائدة الى القارورة . وهكذا يتولد تياران عكســـيان (Counter Currents) للبخار والسائل . فيتصاعد بخار المواد الاكثر تطايرا فى العمـــود وينحـــدر السائل المكثف فى العمود حيث تزداد درجة غليانه تدريجياً نتيجة انخفـــاض نسبة المكونات المتطايرة . ويتألف البخار الذى يتجاوز قمـــة العمـــود الـــى المكثف فى البداية من المركبات التى درجة غليانها منخفضـــة ثـــم تتقطـــر المركبات التى درجات غليانها اعلى . وبتغير دروق الاستقبال بين حين وآخر يمكن الحصول على مركبات مختلفة بصورة نقية . ويتألف الجزء المفصـــول بهذه الطريقة من مركب نقى نسبياً من مزيج بسيط أو من عدد من المركبات من مزيج معقد . ويعتمد ذلك على تركيب المزيج المراد تقطيره وعلى نـــوع جهاز التقطير . وتدعى هذه العملية بعملية التقطير التجزيئى .

**تقطير البترول الخام**

يفصل البترول الخام بعملية التقطير التجزيئى الـــى مجموعـــة مـــن المستقطرات والى مختلف (Residue) يتكون من مركبات درجات غليانهـــا عالية . ويتكون كل مستقطر من مجموعة معقدة من المركبات الهيدروكربونية تتميز بدرجات غليان خاصة فى حدود معينة اعتماداً علـــى طبيعـــة ونســـب مكوناته .

وقد تكون حدود الغليان لمستقطر معين هى الحدود اللازمـة لنـاتج معين من المنتجات كالجازولين مثلاً . ويمكن بدلاً من ذلك تحضير ناتج معين بموالفة (Blending) عدد من المستقطرات بحيث يكون للمـزيج المتوالـف حدود الغليان اللازمة .

والفصل الصحيح للبترول الخام الى منتجاته مهم لتلافى تداخل ناتج ما بالناتج الذى يليه . فيجب مثلاً ان لا يحتوى الكيروسين على المركبات الأكثر تطايراً والتى تدخل ضمن ناتج الجازولين حيث تؤدى الى انخفـاض درجـة الغليان الأولى ونقطة الوميض (أدنى درجة حرارة تلتهب عندها الابخرة لدى اختلاطها بالهواء فى ظروف مناسبة). ومن جهة أخرى يجب ان لا يحتـوى ناتج الجازولين على مركبات الكيروسين التى من شأنها رفع درجـة غليـان الجازولين مما يؤثر تأثيراً معاكساً فى مفعوله كوقود للمحركات .

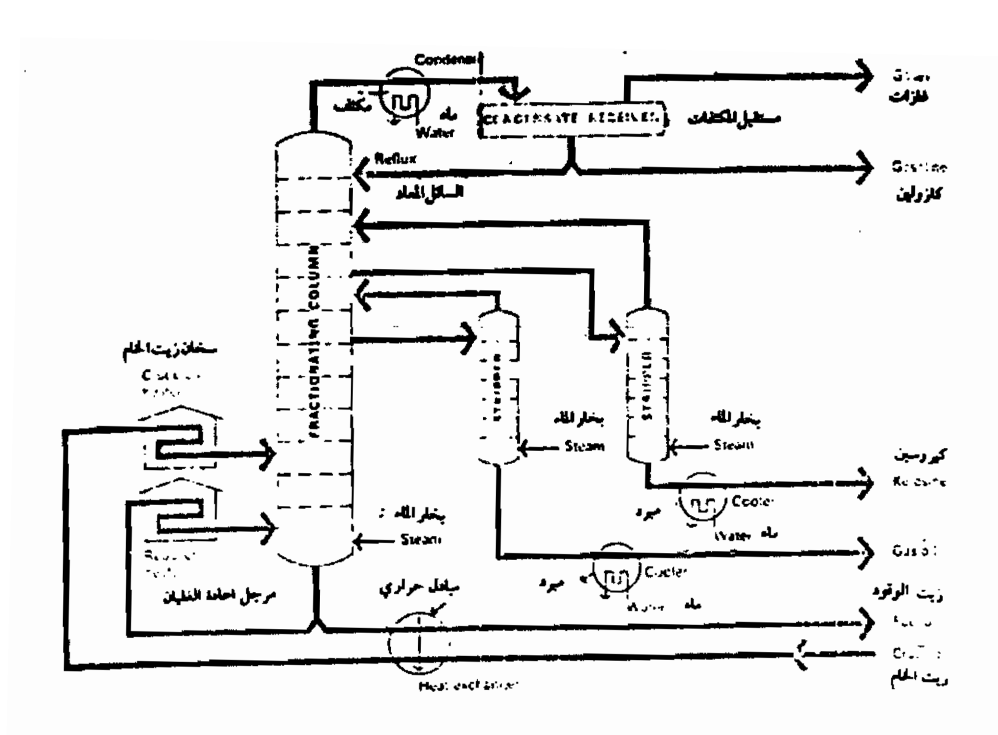
إن الطلب فى يومنا هذا لكميات كبيـرة مـن المنتجـات البتروليـة ولدرجات مرتفعة من الجودة ، يتطلب اجهزة قادرة علـى العمـل المسـتمر والتجزئة الفعالة . فيسخن البترول الخام الى درجة الحرارة العالية اللازمـة لتبخر جميع المركبات الاكثر تطايراً والتى تدخل عمود التجزئة مع المركبات الأقل تطايراً حيث يحدث التكثيف واعادة التبخر بتصاعد الأبخرة فى العمود . وتسحب الاجزاء التى تتميز بحدود الغليان المطلوبة من نقاط مناسـبة مـن العمود بصورة مستمرة ، كل حسب خفته ابتداء من القمة حيث يسحب الاكثر خفة والأكثر تطايراً ونزولاً تدريجياً الى الأثقل والأقل تطـايراً عنـد ادنـى مستويات . ويسحب من أسفل العمود ذلك الجزء من البترول الخام الـذى لا يتبخر. ويساعد استعمال بخار الماء على فصل المركبات الأكثـر تطـايراً . فعندما ينفخ بخار الماء بصورة مستمرة خلال البترول الساخن فإنـه يسـاهم

بضغطه الجزئى الخاص فى تخفيض الضغط الجزئى (Partial Pressure) للبترول بحيث يغلى عند درجة حرارة أقل .

ويستعمل التقطير البخارى فى تقطير المركبات التى درجات غليانهـا عالية تفادياً للتحلل الكيميائى الذى يحصل عند ارتفاع درجة حرارة التقطير . كذلك يستعمل التقطير بضغط منخفض أى التقطيـر الفراغـى (Vacuum Distillation) للسبب نفسه .

**وحدة تقطير البترول الخام**

يبين الشكل التالى وحدة بسيطة لتقطير البترول الخام . يسيل البترول الخام اولاً خلال مبـادل حـرارى (Heat Exchanger) باتجـاه معـاكس للمتخلف من المنتجات الحارة المسالة الى الخارج (زيت الوقود) التى تبـرد قبل سحبها الى التخزين . ثم يدخل البترول الخام الذى سبق تسخينه الى الفرن حيث يسيل بصورة مستمرة داخل سلسلة أنابيب تشـتعل حولهـا النيـران . وترتفع درجة الحرارة الى الدرجة اللازمة لتبخير جميع المركبات السـريعة التطاير . ويدخل المزيج الحار للبخار والسائل الى عمود التجزئة بشكل رذاذ فيتصاعد البخار الى اعلى وينحدر السائل الى اسفل . وتأخذ عملية التكثـف واعادة التبخر مجراها فى قسم التصـفية باعـادة التقطيـر (Rectifying Section) ويسيل البترول الساخن الى الطبقة السفلى من العمود حيـث يـتم التخلص من اى منتجات خفيفة بفعل بخار الماء .




**وحدة بسيطة لتقطير النفط الخام**

يسحب المنتجان الاكثر تطايراً ، وهما الغاز والجازولين ، من قمة العمود . ويتكثف بخار الجازولين في المكثف (Condenser) بالماء البارد ، وتبقى الهيدروكربونات الغازية التي لا تتكثف في حالة بخار حيث تفصل بهذا الشكل . وباعادة جزء من السائل المكثف ويسمى السائل المعاد (Reflux) الى الجزء الأعلى من العمود يتم الحصول على مجرئ للسائل ينحدر الى اسفل العمود بصورة مستمرة . وتضبط درجة الحرارة عند قمة العمود بتغيير كمية السائل المعاد .

وتسحب من العمود على ارتفاعات مختلفة منتجات التقطير الجانبية في حالة سائلة ، ويتم اختيار نقاط السحب بحيث تكون منتجات ضمن حدود

درجات غليان محدودة. ويبين الشكل اثنين من المنتجات الجانبية هما الكيروسين وزيت الغاز . ولغرض الحصول على مستقطرات أنقى ولتفادى استعمال رئيسى طويل وبالتالى اكثر كلفة ، يقطر كل سائل جانبى مرة اخرى فى عمود تعرية (Stripping Column) جانبى ، والذى هو بالفعل عمود تقطير صغير تنجز فيه عملية تنقية المستقطر الجانبى من المركبات الاكثر تطايراً من تلك التى تدخل ضمن ذلك المستقطر بمساعدة بخار الماء الذى يدخل العمود من اسفله . وتعاد أبخرة المواد الاكثر تطايراً الى العمود الرئيسى ، وتبرد المنتجات المسحوبة من قاع عمود التعرية الجانبى قبل خزنها .

وللحفاظ على درجة الحرارى المناسبة فى قاع العمود (وبالتالى درجات الحرارة على طول العمود) تتم عملية تدوير لجزء من المتخلف (Residue) بواسطة سخان يسمى مرجل اعادة الغليان (Reboiler) واعادته الى العمود . هذا ويحافظ السائل المعاد (Reflux) على درجة الحرارة فى قمة العمود .

## وحدة التقطير الفراغى (Vacuum Distillation Unit)

إن المتخلف فى قاع عمود البترول الخام فى وحدة التقطير يمكن استعماله كزيت وقود ، أو يمكن اعادة تقطيره فى وحدة التقطير الفراغى لانتاج مستقطرات كزيت الغاز أو زيوت التزييت او مادة تغذية (Feedstock) . ويستعمل المتخلف من التقطير الفراغى كزيت وقود أو فى صناعة الاسفلت ، كما انه يصلح لصنع زيت ناصع (Bright Stock) أو للاستعمال كمادة تغذية لعمليات التكسير الحرارى (Thermal Cracking) .

ويلاحظ فى جهاز التقطير الفراغى ، حيث يـتم التفريـغ الهـوائى بواسطة قاذفة (Ejector) بخار الماء أو مضخة تفريغ (Vacuum Pump) وتزود جميع الوحدات بمبادلات حرارية لنقل الحرارة من الابخرة والسـوائل الخارجة الى النفط الخام الداخل ، وبهذا يقلل من استهلاك الوقود من الأفران وماء التبريد فى المكثفات.

وتستعمل فى وحدة تقطير البترول الخام ووحـدة التقطيـر الفراغـى أجهزة السيطرة التلقائية (Automatic Control Instruments) على نطاق واسع والتى لا تقتصر مهمتها على تسجيل درجات الحرارة والضـغوط بـل تشغيل صمامات الضبط بصورة تلقائية . وباستعمال هذه الأجهزة بهذا الشكل يمكن المحافظة على حالات تشغيل ثابتة ومن ثـم علـى جـودة الاصـناف المنتجة.

## أعمدة التجزئة (Fractionating Columns)

يتألف عمود التجزئة من اسطوانة فولاذية عمودية تثبت بها الواح أفقية تدعى صوانى (Trays) . يتجمع السائل المكثف فى الصوانى حتى مسـتوى انبوب تصريف الفائض (Overflow Pipe) الذى يرتفع عدة سنتمترات عن مستوى الصينية وينحدر عبر هذا الانبوب الى الصـينية التاليـة . وتحـوى الصوانى عدداً كبيراً من الثقوب يتصاعد منها البخار القادم مـن الصـوانى السفلى الى اعلى . ويعلو كل ثقب انبوب قصـير أو رافـع (Riser) يعلـوه غطاء (Cap) بحيث يدفع البخار من خلال شقوق (Slots) فى محيط الغطاء الى داخل السائل الذى تحويه الصينية . ويسمى هذا الغطاء بالغطاء الفقـاعى (Bubble Cap) وبمرور فقاقيع (Bubbles) البخار خلال السـائل يحـدث

التماس بين البخار والسوائل بالقدر الذى يسمح بالتبادل الحرارى بين الوسطين مما يؤدى الى تبخر اية مركبات ذات درجات غليان منخفضة وتكثف اية مركبات ذات درجات غليان مرتفعة . وهكذا تحدث عمليتا التكثف واعادة التبخر فى كل صينية وتتصاعد الأبخرة وتنحدر السوائل فى العمود نتيجة لذلك . وتتجمع فى كل صينية مركبات ذات درجات غليان أقل من تلك المركبات التى تتجمع فى الصينية التى تليها من الاسفل . وتسحب الأجزاء التى تختلف حدود درجات غليانها بصورة مستمرة من مستويات مختلفة من العمود .

اما حجم الأعمدة وعدد الصوانى وعدد الغطاءات الفقاعية فتختلف باختلاف وظيفة العمود ، حيث يصمم العمود وفقاً للغرض المطلوب منه . وهناك عدة تصميمات اخرى من الصوانى منها الشبكى (Grid Trays) ومنها المنخلى (Sieve Trays) وجميعها تعمل بنفس الأسس العلمية .

## الأسئلة

1- تكلم بالتفصيل عن انواع البترول الخام ؟

2- أشرح شرحاً وافياً عملية التقطير للبترول الخام ؟

3- بين مع الرسم عملية التقطير المعملى البسيط ؟

4- إشرح مع الرسم عملية التقطير التجزيئى المعملى ؟

5- اكتب مذكرات علمية وافية عن تقطير البترول الخام ؟

6- وضح مع الشرح والرسم وحدة تقطير البترول الخام ؟

7- تكلم بالتفصيل عن وحدة التتقطير الفراغى ؟

8- بين بالشرح "أعمدة التجزئة"؟

# الباب الثالث

# الوقود والإحتراق
# وقود الآلات
# وقود الجازولين

# الباب الثالث

# الوقود والاحتراق
# (وقود الآلات – وقود الجازولين)

## أولاً : الوقود والاحتراق :

إن تطبيق مبادئ حسابات نسب اتحاد المواد على المسائل المتضمنة الوقود والاحتراق من الأهمية بمكان فى مجال الصناعات الحديثة . ولقد طورت طرق معينة لحساب النتائج بسهولة وبسرعة دون الحاجة إلى أجهزة معقدة وباهظة التكاليف للحصول على تلك النتائج .

## أصناف الوقود :

تصنف أنواع الوقود من حيث طور المادة إلى ثلاثة أصناف رئيسية : الصلبة والسائلة والغازية . ومعالجة المسائل المتضمنة هذه الأصناف المختلفة متشابهة فى حسابات نسب اتحاد المواد ولذا ، فطور الوقود ليس مهماً جداً فى دراسة الطرق المختلفة للاستفادة من المعلومات المتوفرة ذات العلاقة .

## القيمة الحرارية :

إن من أهم صفات الوقود قيمته الحرارية . وتمثل القيمة الحرارية كمية الحرارة المنبعثة عن احتراق كامل لكمية معينة من الوقود . والمواد

الرئيسية الناتجة عن الاحتراق الكامل للوقود هى ثاني أكسيد الكربون والماء . ويتكون ثاني أكسيد الكربون من تأكسد الكربون فى الوقود ، كما يتكون الماء من تأكسد الهيدروجين فى الوقود بالإضافة إلى الماء الموجود فى الوقود فى الأصل .

ونظراً لوجود كميات متفاوتة من الماء فى أنواع الوقود المختلفة ، فهناك طريقتان شائعتان للتعبير عن القيمة الحرارية . القيمة الحرارية الإجمالية (Gross Heating Value) وتعرف بكمية الحرارة المنبعثة عن الاحتراق الكامل لوحدة وزن من الوقود تحت ضغط ثابت ودرجة حرارة معينة ، مثل 291 ك ، عندما يتكثف جميع الماء الموجود فى الأصل والماء المتكون خلال التفاعل إلى ماء سائل عند هذه الدرجة الحرارية (وهى 291 ك) . والقيمة الحرارية الصافية (Net Heating Value) وتعرف بكمية الحرارة المنبعثة من الاحتراق الكامل لوحدة وزن من الوقود تحت ضغط ثابت عند درجة حرارة معينة ، مثل 291 ك ، عندما تكون كل النواتج بضمنها الماء فى الحالة الغازية عند هذه الدرجة الحرارية (291 ك) .

والقيمة الحرارية الإجمالية أكبر من القيمة الحرارية الصافية بمقدار حرارة التبخر الكامنة (Latent Heat of Vaporization) لجميع الماء الموجود فى الأصل فى ا لوقود والماء المتكون خلال احتراق الهيدروجين . الجدول (5-5) يبين القيم الحرارية لبعض المواد المهمة الموجودة كمكونات للوقود .

**جدول القيم الحرارية الكيلو مولية عند ضغط 1.013 بار ودرجة حرارة 291 ك**

| الوقود | الحالة | نواتج الاحتراق $CO$, $CO_2$, $SO_2$ فى الحالة الغازية | القيمة الحرارية الإجمالية | القيمة الحرارية الصافية |
|---|---|---|---|---|
| | | | كيلو جول / كيلو مول | كيلو جول / كيلو مول |
| كربون (جرافيت) | $OC$ صلب | $CO_2$ | 393.663 | 393.663 |
| كربون (جرافيت) | $C$ صلب | $CO$ | 110.600 | 110.600 |
| أول أكسيد الكربون | $CO$ غاز | $CO_2$ | 283.070 | 283.070 |
| هيدروجين | $H_2$ غاز | $H_2O$ | 286.024 | 241.993 |
| ميثان | $CH_4$ غاز | $H_2O,CO_2$ | 890.937 | 802.853 |
| ايثان | $C_2H_6$ غاز | $H_2O,CO_2$ | 1.560.907 | 1.428.769 |
| بروبان | $C_3H_8$ غاز | $H_2O,CO_2$ | 2.221.504 | 2.045.336 |
| بيوتان | $n\text{-}C_4H_{10}$ | $H_2O,CO_2$ | 2.880.403 | 2.660.181 |
| ايثلين | $C_2H_4$ غاز | $H_2O,CO_2$ | 1.411.906 | 1.323.822 |
| استيلين | $C_2H_2$ غاز | $H_2O,CO_2$ | 1.300.469 | 1.256.415 |
| بروبلين | $C_3H_6$ غاز | $H_2O,CO_2$ | 2.059.826 | 1.927.688 |
| بنزين | $C_6H_6$ سائل | $H_2O,CO_2$ | 3.269.746 | 3.137.631 |
| كبريت | $S$ صلب | $SO_2$ | 296.932 | 296.932 |

## الهواء الزائد Excess Air :

الهواء هو مصدر الأكسجين اللازم للتأكسد فى أكثر عمليات الاحتراق. ومن الممارسة الشائعة إدخال أكسجين (أو الهواء) أكثر مما يتطلب فعلياً للتأكد من توفر كمية كافية من الأكسجين ، وهذا يعنى أن بعض الأكسجين الزائد يخرج ضمن الغازات الناتجة دون تغير.

ويعرف الهواء الزائد بكمية الهواء المزودة عن تلك الكمية الضرورية نظرياً للتأكسد الكامل للمواد القابلة للاحتراق فى الوقود . والنسبة المئوية للهواء الزائد يساوي 100 مضروباً بنسبة كمية الهواء الزائد إلى كمية الهواء المطلوبة نظرياً .

وتوجد عدة طرق للتعبير عن ا لنسبة المئوية للهواء الزائد كما مبين أدناه :

$$\text{النسبة المئوية للهواء الزائد} = \frac{\text{الهواء الزائد}}{\text{الهواء الضروري نظرياً}} \times 100$$

$$\text{النسبة المئوية للهواء الزائد} = \frac{\text{مجموع الهواء} - \text{الهواء الضروري نظرياً}}{\text{الهواء الضروري نظرياً}} \times 100$$

$$\text{النسبة المئوية للهواء الزائد} = \frac{\text{الهواء الزائد}}{\text{مجموع الهواء} - \text{الهواء الزائد}} \times 100$$

**<u>مثال الهواء الزائد في عملية الاحتراق :</u>**

فى عملية احتراق 100 كجم من الفحم يحتوى على 80% وزناً كربون و10% وزناً هيدروجين و10% وزناً رماد ينتج غاز يحتوى على 60 كيلو مول نيتروجين إضافة إلى $CO$ و $CO_2$ و $O_2$ و $H_2O$ . المطلوب حساب النسبة المئوية للهواء الزائد .

**الحل :**

أساس الحل : 100 كجم من الفحم .

كمية الهواء الضرورية نظريًا هى الكمية اللازمة لإحراق 80 كجم كربون إلى ثاني أكسيد الكربون زائداً الكمية اللازمة لإحراق 10 كجم من الهيدروجين إلى ماء .

$$C + O_2 = CO_2$$
$$H_2 + {}^1/_2\, O_2 = H_2O$$

كيلو مول من الأكسجين الضروري نظرياً من الهواء .

$$= \frac{(1)\,(80)}{12} + \frac{(1)\,(10)}{(2.02)\,(2)} = 9.14$$ كيلو مول $O_2$

وباعتبار الهواء 21% مولاً $O_2$ و79% مولاً $N_2$ ، فيوجد 100 مول من الهواء المزود لكل 21 مول من الأكسجين المزود أو : مول من الهواء الضروري نظرياً :

$$= \frac{(100)\ \ (9.14)}{21} = 43.5$$ كيلو مول

على أساس 100 كجم من الفحم ، يوجد 60 كيلو مول نيتروجين في الغاز الناتج . وحيث يمكن اعتبار النيتروجين كمادة رابطة ، 60 كيلو مول من النيتروجين يجب أن تجهز مع الهواء المزود الأصلي ، أو مجموع الكيلو مولات للهواء المجهز فعلياً :

$$= \frac{(100)\ \ (60)}{(79)} = 76.0$$ كيلو مول

النسبة المئوية للهواء الزائد = $\dfrac{\text{مجموع الهواء – الهواء الضروري}}{\text{الهواء الضروري نظرياً}}\ (100)$

$$= \frac{(43.5 - 76.0)}{43.5} = 74.7\ \%$$

ولا يؤثر عدم تأكسد بعض الكربون فى الفحم بصورة كاملة على حساب النسبة المئوية للهواء الزائد في أى حال .

**الوقود السائلة والغازية :**

تتألف الوقود السائلة أساساً من الكربون والهيدروجين فى شكل هيدروكربونات مختلفة . وبعض المكونات الشائعة للوقود الغازية هى الميثان والإيثان والبروبان وأول أكسيد الكربون والهيدروجين والنيتروجين وثاني أكسيد الكربون .

يعبر دائماً تقريباً عن الوقود الصلبة والسائلة على أساس الوزن بينما يعبر عن تحاليل الوقود الغازية على أساس الفحم .

**عملية إنتاج أكسيد الكالسيوم (الجير) :**

يتم الحصول على أكسيد الكالسيوم بتسخين كربونات الكالسيوم فى فرن الجير (Lime Kiln) فيشحن الفرن بحجر الكلس الذى يحتوى على كربونات الكالسيوم وتزود الحرارة اللازمة بإحراق وقود صلبة أو سائلة .

ويطلق على عدد الكيلو جرامات من أكسيد الكالسيوم الناتجة لكل كيلو جرام واحد من الوقود المجهز بنسبة الوقود (Fuel Ratio) ويمكن حساب نسبة الوقود هذه من تحاليل الوقود والغازات الناتجة .

**مثال حساب نسبة الوقود فى فرن الجير من تحاليل الوقود والغازات الناتجة:**

حجر الكلس يحتوى على $CaCO_3$ ومادة خاملة تحرق مع فحم الكوك الذي يحتوى على 80% وزناً كربون ، 20% وزناً رماده وتركيب الغـــازات الناتجة حجماً هر 25% $CO_2$ و $O_2$ و 70% $N_2$ فإذا تحلل كـــل كربونـــات الكالسيوم إلى $CaO$ و $CO_2$ واحتراق كل الكاربن فى الكـــوك إلـــى $CO_2$ . فالمطلوب حساب نسبة الوقود .

**الحل :**

أساس أبحل : 100 كيلو مول من الغاز الناتج .

يوجد 25 كيلو مول $CO$ فى الغاز الناتج .

= 25 كيلو مول كربون = 25 كيلو مول أكسجين .

مجموع كيلو مولات أكسجين فى الغازات الناتجة

= 25 + 5 = 30 كيلو مول .

عدد كيلو مولات الأكسجين المجهز من الهواء على أساس النيتـــروجين فـــى الغازات الناتجة .

$$= \frac{(20)\ (70)}{(79)} = 18.6$$

الفرق بين عدد كيلو مولات الأكسجين الموجودة فى الغازات وعـــدد كيلو مولات الأكسجين المجهزة من الهواء يجب أن تكون فى تركيـــب $CO_2$ الناتج من تحلل $CaCO_3$ . لذلك فعدد كيلو مولات الأكسجين فى $CO_2$ الناتج من تحلل $CaCO$ = 30.0 – 18.6 = 11.4 .

لكل مول واحد من الأكسجين فى $CO_2$ الناتج من التفاعل :

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

يتكون مول واحد $CO_2$ ومول واحد CaO . لذلك فمجموع كيلومولات أكسيد الكالسيوم المتكون = 11.4 كيلو مول .

(11.4) (56) = 638 كجم CaO متكون .

وحيث يوجد 25 كيلومول $CO_2$ فى الغاز الناتج ، 11.4 مول ناتج عن تحلل $CaCO_3$ ، أو 25.0 – 11.4 = 13.6 كيلو مول $CO_2$ ناتج عـــن احتــراق الكوك .

وهذا يعنى :

(13.6) (12) = 163 كيلو جرام كربون مجهز من الكوك لكل 100 كيلــو مول من الغاز الناتج . ويوجد 100 كجم من الكوك فى الأصل لكل 80 كجم من الكربون فى الكوك ، لذلك فمجموع الكيلو جرامات من الكوك المجهز =

$$\frac{(100)}{80} = 204 \text{ كجم}$$

$$\text{نسبة الوقود} = \frac{\text{كجم CaO تكون}}{\text{كجم وقود استعمل}} = \frac{638}{204} = 3.13$$

## ثانياً : وقود الآلات

**القدرة الناتجة (Power Output) ونوعية الوقود :**

يمكن الاستدلال من علم الديناميكا الحرارية (Thermodynamics) بأن القدرة الناتجة والكفاءة الميكانيكية (Mechanical Efficiency) تزداد بازدياد نسبة الانضغاط (Compression) فى الآلة حيث تعرف بأنها نسبة حجم الغاز عند قاعدة شوط الهبود (Down Strok) إلى حجم الغاز بين نفس السطوح عند نهاية شوط الصعود (Up Strok) .

**درجة الأوكتين (Octane Rating) :**

إن نظام تصنيف وقود البنزين هو قياس العدد الأوكتيني ، وفى ذلك الوقت اتخذت جزئية البارفين المتفرعة ، أى :

2,2,4-Trimethyl pentane (ايسو أوكتان)

كأفضل وقود هيدروكربوني لمحرك قياسي .

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H_3C-C-CH_2CH\ CH_3 \\ |\quad\quad | \\ CH_3\ \ CH_3 \end{array}$$

هناك مركب هيدروكربوني يطلق عليه الهيبتان الاعتيادي (Normal heptane) وله نفس درجة غليان الايسواوكتين إلا أنه وقود ردئ جداً . تحضر أنواع الوقود القياسية من خليط من هاتين المادتين وقد اعتبر الايسواوكتين ذي عدد اوكتيني (100) بينما الهيبتان الاعتيادي ذي عدد اوكتيني صفر . إن مزيج هاتين المادتين بنسب متفاوتة يؤدي إلى الحصول على وقود لعدد أوكتين يعتمد على نسب مكونات المزيج . وعند إجراء

الاختبار يوضع نموذج من الوقود فى محرك الاختبار القياسي وترفع نسبة الانضغاط تدريجياً حتى حدوث مستوى معين من الفرقعة.

إن العدد الأوكتيني الذي يتم الحصول عليه باستخدام محرك اللجنة التعاونية للوقود (Co-op Fuel Research Committee) يطلق عليه بعدد الأوكتين البحثي (Research Octane Number) وذلك لتميزه من النوع الأخر الذي يطلق عليه بعدد أوكتين المحرك (Motor Octane Number) . ونظراً لكون المحرك القياسي يختلف عن محرك السيارة فإن الوقود قد يتصرف بشكل مختلف عند استخدامه فى السيارة لذا فإن عدد اوكتين المحرك كان قد استعمل لغرض تقييم الأنواع المختلفة من الوقود للتعبير عن فرقعة محرك السيارة .

تختلف طريقة الاختبار بعدد أوكتين المحرك عن طريقة عدد الأوكتين للبحث بثلاثة عوامل رئيسية وهى سرعة المحرك ، زمن الشرارة ، ودرجة حرارة الخليط . عند استخدام طريقة المحرك تكون درجة حرارة الخليط 148.9 وتتغير الشرارة بتغير نسبة الانضغاط بينما تكون سرعة المحرك تساوي 900 دورة فى الدقيقة مقارنة بطريقة البحث حيث تساوي 600 دورة فى الدقيقة . وهذه الطرق المختلفة تعطى أعداد متشابهة باستثناء البرافينات والايسوبرافينات ، وبصورة عامة يكون عدد الأوكتين للبحث أعلى . وبما أن عدد الأوكتين للبحث يبين ميل الوقود لحدوث الفرقعة فى المحرك عند سرعة منخفضة وعدد الاوكتين للمحرك عند سرع ودرجات حرارية عالية ، فإن الفرق بين قيمة الأول والثاني هى قياس لحساسية الوقود اتجاه درجة الحرارة. فإذا كان نفس البنزين له عدد اوكتين للبحث يساوي 80 وعدد اوكتيني للمحرك يساوي 75 فإن حساسية الوقود خمسة وحدات وتزداد الحساسية بزيادة كميات المواد الهيدروكربونية الغير مشبعة والحلقية فى الوقود .

تتغير أعداد الاوكتين للمحرك مع غني الخليـط (Richness of the mixture) بحيث يوجد للكازولين عددان ، فمثلاً غني / فقير بالمواد المطلوبة 89/87 .

تستخدم اعداد الاوكتين للبحث بطريقة أوسع وأن درجة الاوكتين تشير إلى عدد الاوكتين للبحث ما لم يذكر شئ مخالف بهذا الخصوص . وبالرغم من أن مادة رابع ايثيل الرصاص قد مضى على استخدامها أكثر من ثلاثين عام لتحسين البنزين فإنه لحد الآن لا يوجد محسن أفضل منه للاستعمال وأن المواد الخام لتحضير مادة رابع ايثيل الرصاص هى كتلة من الرصاص الخام ومعدن الصوديوم والاثيلين وكلوريد الهيدروجين . يذاب الرصاص ويملغم مع الصوديوم المعدني فى محيط خامل وأن السبيكة الناتجة وهى فى حالة دقائق صغيرة تتفاعل مع الكلوريد الاثيلي كالآتي :

$$4C_2H_5Cl + 4PbNa \longrightarrow Pb(C_2H_5)_4 + 4NaCl + 3Pb$$

ومن المعروف بأن احتراق رابع ايثيل الرصاص يترك راسباً من الرصاص وأكسيد الرصاص فقد أضيف الكلوريد الثنائي والبروميد الثنائي لمادة الاثيلين لتكوين خليط يطلق عليه سائل الاثيل (Ethyl Fluid) . أثناء احتراق الخليط يتكون كلوريد وبروميد الرصاص والتى تخرج مع العادم (إن هذه المركبات سامة وعليه يجب عدم استعمال رابع ايثيل الرصاص لأغراض أخرى) . لغرض توفير عنصر البرومين بكميات كافية لتكوين سائل الاثيل فإنه من الضروري ايجاد مصادر أخرى لهذا العنصر وقد وجدت أملاح البروميد فى ماء البحر صالحة لهذا الغرض . فبالرغم من تركيزه المنخفض فى ماء البحر وهو حوالي 67 جزء من المليون فقد وجدت طريقة للاستفادة منه كما مبين فى التفاعلات الكيميائية البسيطة التالية :

$$2Br^- + Cl_2 \longrightarrow Br_2 + 2Cl$$

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br\ CH_2Br$$

## ثالثاً : وقود الجازولين

يختلف الجازولين الحديث عن مستقطرات البترول الخام الخفيفة (ذات درجة الغليان المنخفضة) والتى يستحصل عليها بالتقطير المباشر (Straight Distillation) والتى استخدمت فى السيارات القديمة . كذلك يختلف عن الخيط المتكون من ا لجازولين المستقطر مباشرة (Straight-run gasoline) وجازولين التكسير الحراري (Gracked gasoline) مع رابع اثيل الرصاص والذي استعمل فى العشرينات من هذا القرن . يحتوى البنزين الحديث علىمركبات هيدروكربونية غير موجودة فى البترول الخام الطبيعي ، وإذا وجدت فهي بكميات ضئيلة . إن الطرق الحديثة لتصنيع الوقود تطورت بفضل الباحثين الكيميائين . وتوجد عدة عمليات صناعية لتحسين الجازولين منها : إزالة البيوتان (debutanization) إزالة الغازات المذابة السريعة التطاير (stabilization) ، الالكلة (alkylation) وهى استبدال الهيدروجين بشق اليفاتي هيدروكروني ، (polymerization) وهى تضاعف الأصل ، تماثل التركيب (isomerization) ، المعالجة الكيميائية أو الحرارية (treating) ، التهذيب الكيميائي ، وطرق مشابهة ومعظم هذه العمليات الصناعية تتضمن بعض التحول الكيميائي وهى مستعملة فى المصافي الحديثة.

### التكسير (Cracking) :

يحتوى البترول الخام بشكل عام على نسبة محدودة من الجازولين الطبيعي . وبسبب الزيادة الهائلة فى استعمال الجازولين فقد تطورت طرق صناعية متميزة لتحقيق زيادة نسبة الجازولين المستحصل عليها من المركبات

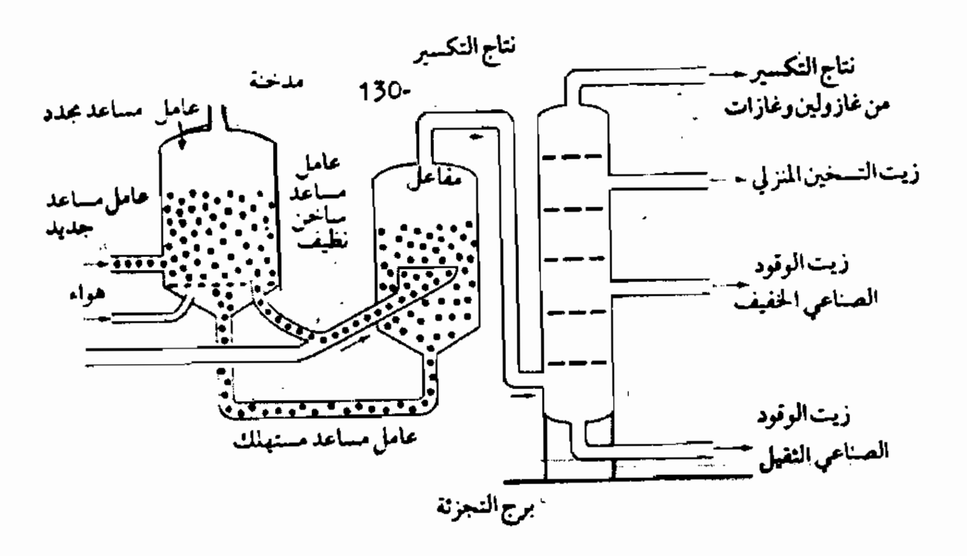
البترولية الثقيلة . ومن هذه الطرق هى عمليات التكسير الحراري التي ضاعفت من كمية الجازولين المشتق من البرميل الواحد للنفط الخام .

تتضمن عمليات التكسير الحراري معالجة المركبات الثقيلة حرارياً . ولإنجاز عملية التكسير الحراري يعرض المركب النفطي لدرجة حرارية عالية وضغط عال لفترة زمنية معينة حيث يتم تكسير الهيدروكربونات ذات السلاسل الكربونية الطويلة إلى مشتقات ذات سلاسل قصيرة ، إضافة إلى تكوين نسب متفاوتة من الاوليفينات نتيجة تكسير الرابطة الكيميائية بين الهيدروجين والكربون ومن ثم تكوين رابطة مزدوجة . قد تستمر عملية إزالة الهيدروجين فى المركب الهيدروكربوني إلى حدود تكوين فحم الكوك . من التفاعلات ذات الأهمية فى عمليات التكسير الحراري تكوين المتماثلات الهيدروكربونية وبعض المركبات الحلقية . إن هذه التغيرات بمجموعها تؤدي إلى زيادة العدد الاوكتيني .

**التكسير بالحفز الكيميائي (Catalytic cracking) :**

إن ميكانيكية التكسير بالحفز الكيميائي تختلف عن التكسير الحراري حيث أن التكسير بالحفز الكيميائي يتضمن امتصاص جزيئة المشتق البترولي الملتصقة بسطح العامل المساعد ثم التفاعل الكيميائي وإعادة ترتيب الجزيئة ومجها (Desorption) وخطوات أخرى تشغل انتباه العديد من مختبرات البحوث البترولية . ولقد استخدم أول جهاز للتكسير بالحفز الكيميائي طبقة ثابتة من حفاز جل الالومينا والسليكا (Alumina-Silica gel) ، أما الآن فتستعمل طبقة سائلة من الحفز وبصورة واسعة فى الأجهزة الضخمة للتكسير بالحفز الكيميائي فى المصافي الحديثة . تتكون هذه الأجهزة من مفاعل ومجدد

كيميائي (Regenerator) وأن المجدد أكبر حجماً ، وفى بعض الأنواع يكون المفاعل والمجدد جنباً إلى جنب .




**وحدة التكسير بالحفز الكيميائي**

وتتكون المادة الأولية للتكسير من البترول الخام المختزل (Reduced crude) وزيت الغاز (Gas Oil) ومشتقات بترولية مباشرة أخرى ، حيث تسخن المادة الأولية وعند دخولها المفاعل يدخل أيضاً العامل المساعد قادم من المجدد على شكل مسحوق أو دقائق . تحدث عملية التكسير على سطح العامل المساعد وذلك أثناء دورانه مع بخار المشتق البترولي فى المفاعل الذي فيه الضغط يساوي $62.01 \times 10^{3}$ إلى $82.68 \times 10^{3}$ نيوتن / متر مربع ودرجة حرارية تساوي 538 درجة مئوية ، تخرج المواد الأكثر تطايراً من أعلى المفاعل إلى برج التجزئة ، وأن ناتج التكسير يحتوى على نسبة أكبر من المركبات العطرية والايسوبرافينات وكميات أقل من الأوليفينات الثنائية المسبب لتكوين الصمغ الراتينجي مقارنة مع التكسير الحراري . وأثناء عملية

التكسير يأخذ قسم من العامل المساعد الكيميائي السائل بصورة مستمرة مـن مجمع سفلي في المفاعل وبواسطة هواء مضغوط يدفع إلى المجدد حيث فيـه تحرق المخلفات الكربونية من سطح العامل المساعد الكيميائي وقد تصل فيـه درجة الحرارة إلى 593°م أو أكثر . بالنسبة لغازات المداخن الحـارة فتمـر خلال مرجل للاستفادة من الحرارة الفائضة لتوليد البخار ، ثم إلـى فـرازة مخروطية (cyclone) ومرسبات لإزالة العامل المساعد الكيميائي الذي هـو على شكل غبار أو مسحوق . في هذه العملية حوالي 17272 إلـى 35560 كيلو جرام من العامل المساعد الكيميائي يعاد توليده في الدقيقة الواحدة . وإن دقائق العامل المساعد التي تحمل مع الأبخرة إلى برج التجزئة فإنها تتجمـع في أسفل البرج مع المشتق البترولي الثقيل والتي تعاد مرة أخرى .

**استخلاص منتجات التفاعل (Recovery of Reaction Products) :**

لم تعد الغازات الخفيفة الناتجة من عملية التكسير تطلق إلى الجـو أو تحرق حيث أنها مواد خام مفيدة لتصنيع أنواع جديدة من الوقود ومواد أخرى مثل مقاوم ا لتجمد (Anti-Freeze) ومـواد لدائنيـة ومطـاط صـناعي . فالغازات التي تحتوى على ثلاث ذرات من الكربون أو أقل يمكن إزالتها في وحدة إزالة البروبان (Depropanizer) والمركبات التي تحتوى على أربـع ذرات من الكربون أو أقـل يمكـن إزالتهـا فـي وحـدة إزالـة البيوتـان (Debutanizer) . أما المواد الطيارة الخفيفة جداً فترسل إلى برج التركيـز (Stabilization tower) لإزالة الغازات الذائبة ، وإن هذه الغازات قد تحمل معها كميات من الأبخرة الطيارة المكونة للجازولين والتي يجب اسـترجاعها بغسل هذه الغازات بمشتق بترولي فـي بـرج امتصـاص (Absorption tower) حيث يمتص المشتق البترولي هذه الأبخرة الطيارة والتي تسـتخلص

فيما بعد بواسطة التقطير . إن هذه المواد الطيارة جداً تحفظ فى خزان مجمد وذلك لكون الضغط البخاري (Vapour pressure) لها عــالي جــداً عنــد درجات الحرارة العادية . فالتجميد يخفض قيمة الضغط البخاري . إن هــذه ا لمواد بعد استخلاصها تضاف إلى البنزين العادي لتحسين قابليتــه فــى بــدء اشتغال المحرك وخاصة فى وقت الشتاء .

**المعاملة الكيميائية (Treating) للجازولين :**

بالنظر لاحتواء بنزين التكسير (البنزين الناتج من عملية التكسير) على كميات كبيرة من الاوليفينات فإنه يتميز بميلــه لتكــوين مركبــات صــمغية (Gummy polymers) وأجسام ملونة . إن هذا التغير فى اللون قلــل مــن أهمية بنزين التكسير فى المراحل السابقة حيث عولج بإضافة صــبغة قابلــة للذوبان فى المشتق البترولي ، بينما المعالجات الكيميائية الحديثة تتمكن مــن إزالة أية صفات غير مرغوبة وتقوى المحاســن الممتــازة لأنــواع بنــزين التكسير. فالمواد المانعة للأكسدة كمشتقات الأمينو لمركب الفينول تضاف إلى البنزين كمواد مانعة للبلمرة وتكوين الصمغ . المواد الأثرية للمعــادن مثــل النحاس تشجع تكوين الصمغ ويمكن إزالتها بإضافة كميات قليلة مــن مشــتق الامينو الثنائي للبروبان .

إن الكبريت يعتبر عنصراً غير مرغوب تواجده فــى الوقــود ، وإن المسئول في المصفى البترولي منشغل أكثر من أية وقت سابق بموضوع إزالة المركبات التى يدخل الكبريت فى تركيبها حيث أن للكبريت تأثير سام علــى أنواع عديدة من العوامل المساعدة الكيميائية التى تستعمل لتصــنيع الأنــواع المختلفة للبنزين ذي العدد الاوكتيني العالي . أيضاً أن المركبــات الكبريتيــة الموجودة فى البنزين تتفاعل مع رابع ايثيل الرصاص المضافة مما يؤدي إلى

تقليل عدد الاوكتين . إن عنصر الكبريت يتفاعل مع الحديد والنحاس ومعادن أخرى وكبريتيد الهيدروجين يتفاعل مع الخارصين والنحاس والحديد ويسبب تقصف المعدن والانتفاخ الهيدروجيني فى أجهزة المصـــافي . الكبريتيـــدات العضوية والكبريتيدات المضاعفة (polysulphidesn) والــ(thiophenols) تميل إلى تكوين أوساخ تترسب (Sludge) فى خـــزان البتـــرول أو خـــزان البنــــــزين وتتميــــــز مركبــــــات الــــــــــمركبتان والثيوكحــــــولات (mercaptans or thioalcehols) بروائح كريهة جــداً . فمــثلاً الرائحــة الكريهة لمركب بيوتيل مركباتان (butyl mercaptan) فقد أطلق قديماً على السيارة اسم العربة ذات الرائحة الكريهة حيث ان المصافي النفطية فى ذلــك الوقت لم تقم بإزالة هذه المركبات الكبريتية . إن احتراق أى مركب كبريتـــي يؤدي إلى توليد غاز ثاني وثالث أكسيد الكبريت والتى تتحــد مــع البخـــار المتكون من احتراق الهيدروجين فى المركبات الهيدروكربونية مؤديـــة إلـــى تكوين حوامض تسبب تآكلاً شديداً .

**إزالة الكبريت :**

توجد عدة عمليات صناعية لإزالة الكبريت من الوقود وذلك بإضـــافة أكسيد النحاس إلى البترول الخام الحـــار . إن المعالجـــة باســـتخدام معـــادن مطحونة مثل النحاس وحتى الصوديوم والبوتاسيوم كانت قد استعملت . فقــد وجد أن الكبريتيدات المعدنيـــة تمـــتص مـــواد الـــــمركبتان وأن كبريتيـــد الهيدروجين يمكن إزالته بسهولة باستعمال الصودا الكاوية .

$$H_2S + 2NaOH \longrightarrow Na_2S + 2HOH$$

تستعمل مادة الـ بلوميث الصوديوم sodium plumbite وهى فعالة فى إزالة المركبتانات mercoaptans وذلك بتحويلها إلى مركبتيد الرصاص Lead mercaptide .

$$Na_2PbO_2 + 2RSH \longrightarrow Pb(SR)_2 + 2NaOH$$

إذا كان الأساس R لمادة المركبتيد كبير فإن المركب يمكن أن يذوب فى المشتق البترولي وعليه معالجة المركبتيد مع الكبريت يؤدي إلى تحويله إلى كبريتيد ثنائي (disulphide) ويسترجع الرصاص على شكل كبريتيد الرصاص .

$$Pb(SR)_2 + S \longrightarrow RSSR + PbS \downarrow$$

إن الكبريتيدات الثنائية والتى تذوب فى البنزين هى عديمة الرائحة ولكن غير مرغوب فيها . يمكن أيضاً تحلية (sweetening) المشتقات البترولية باستعمال عامل مؤكسد قلوي مثل هايبوكلورات الصوديوم .

$$2RSH + NaOCl \longrightarrow NaCl + RSSR + H_2O$$

$$H_2S + NaOCl \longrightarrow NaCl + S + H_2O$$

ومن الممكن أيضاً أكسدة الكبريت الموجود فى المركبات الهيدروكربونية إلى سلفونات $RSO_3Na$ .

فى بعض عمليات التكسير والتهذيب تحول المركبات الكبريتية إلى كبريتيد الهيدروجين الذي يستخلص منه الكبريت الحر وذلك بالتأكسد الجزئي

وتفاعل ثاني أكسد الكبريت الناتج مع كمية إضافية من كبريتيد الهيـــدروجين وتتلخص التفاعلات الكيميائية بالمعادلات التالية :

$$2\,H_2S + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + 2\,SO_2$$
$$2\,SO_2 + 4\,H_2S \longrightarrow 6\,S + 4\,H_2O$$

$$6\,H_2S + 3\,O_2 \longrightarrow 6\,S + 6\,H_2O$$
$$2\,H_2S + O_2 \longrightarrow 2\,S + 2\,H_2O$$

هناك مركبات أخرى تستعمل فى المعالجة وتحلية المشتقات البترولية مثل كلوريد النحاســيك والبوكســـات المنشـــطة (Activatod bauxite) أو القواعد العضوية مثـــل فينـــولات الصـــوديوم و Sodium isobutyrate و Ethanolamines و p-phenylene diamine .

**الجازولين الطبيعي :**

الجازولين الطيار جداً يطلق عليه اسم الجازولين الطبيعي أو جازولين رأس الغطاء والذي يحصل عليه من الغاز الطبيعي بعد تخليصه من المركبات الهيدروكربونية التى تحتوى على أربع أو سبع ذرات كربـــون ($C_4$ to $C_7$) فالغاز الطبيعي الذي يحتوى على أبخرة هذه المركبات الهيدروكربونية يقـــال عنه رطب (wet) وعندما يحتوى بصورة رئيسية الميثان يقال عنـــه جـــاف (Dry) أو فقير (Lean) يطلق على الجازولين المستخلص باسم غاز الغطاء حيث يستحصل عليه من الغاز الذي يتجمع أو يخرج من رأس الغطاء للبئـــر البترولي .

يمكن استخلاص هذه الأبخرة من رأس الغطاء بثلاث طرق:

(1) بواسطة تأثير الضغط والتبريد ثم تثبيت السائل المتكثف فى برج التركيز

(2) بواسطة عملية الامتصاص فى مشتق بترولي خفيف ثم استخلاصه فـــى برج تقطيره

(3) بواسطة عملية امتزاز (Absorption) على سطح فحم نباتي أو حيواني أو على سطح جل السليكا أو الألومينا .

أن الطريقة الأخيرة جيدة بشكل خاص عندما يكون تركيز هذه الأبخرة فى الغاز الطبيعي مـــنخفض يســتخلص وقــود الجــازولين مـــن الممتــز (Absorbent) أومجه (Desorption) بواسطة البخار أو غاز خامل عنــد درجة حرارية عالية نسبياً وبعد الاستعمالات المتكررة للممتزات يمكن إعادة نشاطها وذلك بتسخينها إلى درجة حرارية تساوي 316 إلى 399°م بوجــود تيار من البخار أو فى حالة جل السليكا أو الألومينا فبوجود تيار من الهــواء الحار .

# الأسـئلة

1- ورق رطب يحتوى على 20% وزناً ماء يدخل إلى مجفف (Drier) فى عملية مستمرة . ويخرج الورق من المجفف محتوياً على 2% وزناً ماء . أحسب وزن الماء المزال من الورق لكل 100 كجم من الورق الرطب الأصلي .

2- 100 كجم من هواء رطب يحتوى على 0.1 كجم بخار ماء لكل كجم هواء جاف خلط مع 50 كجم من هواء رطب آخر يحتوى على 0.02 كجم بخار ماء لكل كجم هواء جاف ، أحسب كيلو جرامات بخار الماء لكل كجم من الهواء الجاف فى الخليط النهائي .

3- 20 كجم من الكربون النقي حرق مع هواء ليعطي ناتج غازي يحتوى على 16% وزناً $CO_2$ و 4% وزناً CO . أحسب وزن $CO_2$ المتكون .

4- أفرض أن التفاعل $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2NaOH$ يصل حد الاكتمال ، احسب ما يلي :

(أ) كجم $Ca(OH)_2$ ليتفاعل مع 100 كجم $Na_2CO_3$ .

(ب) كجم $CaCO_3$ ينتج من 100 كجم $Na_2CO_3$ .

(ج) كجم $Ca(OH)_2$ ضروري لإنتاج 100 جم NaOH .

(د) كجم $Na_2CO_3$ ضروري لإنتاج 400 جم $CaCO_3$ .

5- أحسب حجم 4 كجم من الهيدروجين كمتر مكعب :

(أ) عند درجة حرارة 273 ك وضغط بار واحد .

(ب) عند درجة حرارة 293 ك وضغط 97.360 باسكال .

(ج) عند درجة حرارة 300 ك وضغط 99.500 باسكال .

6- أحسب وزن بخار الماء لكل كيلوجرام من الهواء الجاف فى خلـــيط من الهواء – بخار ماء عند ضغط كلي يســـاوي 98.680 باســـكال عندما يكون الضغط الجزئي لبخار الماء فى الخليط يســـاوي 5260 باسكال .

7- أحسب الكثافة كجم / م$^3$ عند درجة حرارة 273 ك وضغط بار واحد لغاز يتكون من 25% حجماً $CO_2$ و10% حجماً CO و5% حجمـــاً $O_2$ و60% حجماً $N_2$ .

8- ما مقدار الكثافة ككجم/م$^3$ لخليط غازي يتكون من الهواء وبخار الماء إذا كان الضغط الجزئي لبخار الماء = 26300 باسكال ، والضـــغط الكلي = 97.370 باسكال ودرجة الحرارة = 343 ك .

9- 4230 جول من الحرارة أضيفت إلى 22.4 دسم$^3$ من غاز مثالي عند ضغط ثابت مقداره بار واحد ، وعند درجة حرارة مقدارها 273 ك . ما هى درجة الحرارة النهائية لذا الغـــاز إذا كـــان متوســـط الســـعة الحرارية عند ضغط ثابت وعلى مدى درجات الحـــرارة المشـــمولة يساوي 30.12 جول/(مول) (ك) .

10- مول من غاز يحتوى على 30% حجماً CO و 60% حجمـــاً $N_2$ . و10 حجماً $O_2$ ، عند درجة حرارة 373 ك وضغط بـــار واحـــد ، سخن من 373 ك إلى 773 ك مع بقاء الضغط ثابت . أحسب كميـــة الحرارة المضافة إلى هذا الغاز ككيلو جول .

11- كجم واحد من الكربون النقي (جرافيت) عند درجة حـــرارة 291 ك أكسد إلى CO نقي عند درجة حرارة 2273 ك وقد زودت الكميـــة الضرورية نظرياً من الأوكسجين النقي عند 291 ك . أحسب كميـــة الحرارة المنبعثة ككيلو جول .

12- تأكسد $NH_3$ إلى NO بواسطة محفز بلاتيني ودرجة حرارة عاليـة حسب المعادلة الآتية :

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

كم كجم من الأكسجين يجب أن يزود لإنتاج 20 كجم من NO باستعمال 35% هواء زائد ؟ أفرض التفاعل التأكسدي أعلاه يصل حد الاكتمال .

13- 50 كجم من محلـول NaCl (40% NaCl و 60% $H_2O$) و100 كجم من محلول السكر (20% سكر و 80% $H_2O$) ، و 40 كجـم محلول الفضلات (10% NaCl و 5% سكر و 85% $H_2O$) مزجت سوية وسخنت . بعض الماء فقد بالتبخر . فإذا كان الخليط النهـائي يحتوى على 15% NaCl ما هي النسبة المئوية للماء المتبخر إلـى مجموع الماء الداخل للمزيج ؟ (كل النسب على أساس الوزن) .

14- 100 كجم من حجم الكلس يحتوى على 80% $CaCO_3$ و 20% مادة خاملة ، حرق مع 100 كجم من الفحم النقي واستعمل 21% هـواء زائد . فإذا تحلل كل كربونات الكالسيوم إلى CaO و $CO_2$ وتحـول كل الفحم إلى $CO_2$ . أحسب التركيب الحجمـي لخلـيط الغـازات الناتجة.

15- عرف نسبة الانضغاط ونسبة الانضغاط الحرجـة والمعـدل المبـين للضغط المؤثر .

16- صف طريقة لتعيين درجة اوكتين البنزين .

17- أكتب القانون الكيمياوي للايسواوكتين . ملاحظة : يؤكـد الباحـث الكيمياوي أن اسم ايسواوكتين غير صحيح وأن الأسم الصحيح هـو 2,2,4-Trimethylpentane .

18- كيف يختلف عدد الاوكتين للبحث عن عدد الاوكتين للمحرك ؟

19- ماذا يقصد بحساسية وقود البنزين ؟

20- رتب الايسومر لمركب الهكسان حسب أعداد الاوكتين لها ؟

21- أى من الايسومر لمركب (Docane) سوف يكون له العدد الاوكتين الأعلى أو الأوطأ ؟

$$
(1)\quad \begin{array}{cccccccccccc}
 & & C & & & & C & & & & \\
 & & | & & & & | & & & & \\
C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C \\
 & & | & & & & | & & & & \\
 & & C & & & & C & & & &
\end{array}
\qquad
(2)\quad \begin{array}{ccccccccccccc}
 & & & & C & & & & C & & & & \\
 & & & & | & & & & | & & & & \\
C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C \\
 & & & & | & & & & | & & & & \\
 & & & & C & & & & C & & & &
\end{array}
$$

$$
(3)\quad \begin{array}{ccccccccccc}
 & & & & C & & & & C & & \\
 & & & & | & & & & | & & \\
C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C \\
 & & | & & & & | & & & & \\
 & & C & & & & C & & & &
\end{array}
$$

22- أعطى اسماً لكل من الايسومر فى السائل (21) .

23- هل توجد فائدة من استعمال البنزين الممتاز فى سيارات عـــام 1979 ولماذا ؟

24- كيف يمكن ايجاد درجة الاوكتين فوق المائة ؟

25- ما هو القانون التركيبي لمركب الـــ Cyclopentadiene .

26- يستعمل الآن رابع مثيلات الرصاص فى وقـــود البنـــزين – اقتـــرح طريقة لتحضيره .

27- لماذا تدفع مبلغاً أكبر للوقود ذي الدرجة الأوكتينية العالية ؟

28- تبيع شركة بترولية وقود بنزين بدرجة اوكتينية تناسب سيارتك وذلك بخلط نوعين أساسيين من الوقود وبنسب مختلفة ، ما هو الفرق فـــى التركيب الكيميائي بين هذين النوعين من الوقود ؟

29- ما هو الفرق بين وقود الجازولين المهذب كيميائياً وبنزين الالكله ؟

30- عرف وقود بنزين الالكله ؟

31- أكتب التفاعل بين جزيئتين من الايسوبنتين . أعطى أسماً للناتج ؟

32- وضح كيف يتفاعل الايسوبيوتان مع البروبلين الطبيعي ؟

33- ما هو وقود بنزين رأس الغطاء ؟

34- لماذا تضاف موانع البلمرة إلى وقود بنزين التكسير ؟

35- خلال أى مرحلة من التصفية تتحول مركبات الكبريت إلى $H_2S$ ؟

36- كيف يمكن إزالة كحول الثايو (Thio alcohols) المركبتاني ثانيـــة من وقود البنزين؟

37- ما هو القانون الكيميائي للمركبتان البيوتلي (Butylmercaptan) ؟

38- ما هى بعض التأثيرات الغير مرغوب فيها لمركبات الكبريـــت فـــى وقود الجازولين ؟

39- عرف كلاً من الايسومرية ، الـــPlatforming ، معمـــل التكســـير بالعامل المساعد و D.S. and A. Plant ؟

40- ما هى طرق الحصول على وقود الجازولين من الفحم الحجري ؟

41- أكتب المعادلات الكيميائية لإزالة الهيدروجين والمركبتان من البترول بواسطة أكسيد النحاس ؟



# الباب الرابع

# وقود الديزل والطائرات والصواريخ



# الباب الرابع

# وقود الديزل والطائرات والصواريخ

## وقود الديزل والوقود الغازي :

أن مسحوق الكربون العالق فى الهواء والذي استخدم كوقود فى آلـــة الديزل فى بداية الأمر يكون خليطًا قابلاً للاشتعال بمجرد زيادة الضـــغط أو تعريض الخليط إلى لهب أو شرارة كهربائية . ولم يكتب النجاح لهذه الآلة إذ قد تعرضت إلى إنفجار وقد اضطر مخترعها إلى استبدال مسحوق الكربـــون بوقود الديزل. وفى هذا النوع من الآلات الديزل يسحب الهواء إلـــى داخـــل الأسطوانة ويضغط إلى ما يقارب $3445 \times 10^3$ نيوتن / م$^2$ . ويكون هـــذا الانضغاط مصحوباً بارتفاع عال فى درجات الحرارة إلى ما يقارب 540 م° وعند اكتمال مرحلة الانضغاط يضخ وقود الديزل على شكل قطرات صغيرة حيث تلامس الهواء الحار وتبدأ فى الاحتراق وهذا بدوره يرفع كل من درجة الحرارة والضغط ويعجل فى حركة ضربة المكبس السفلي .

## مراحل الاحتراق :

تنقسم عملية احتراق الوقود فى آلات الديزل إلى أربعة مراحل :

1- تضخ قطرات الوقود فى الهواء الساخن جـــداً حيـــث تمـــتص هـــذه القطرات الحرارة وتتحول من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية .

2- تحترق هذه الأبخرة المتطايرة وتزيد من درجة الحـــرارة والضـــغط داخل الاسطوانة .

3- تحترق قطرات الوقود التى لا تزال تتدفق داخل الاسطوانة وتكـــون لهيباً يزيد من ضغط الغازات التى تدفع المكبس إلى نهاية الضـــربة السفلى .

4- ينقطع ضخ الوقود إلى داخل الاسطوانة وتســتمر القطـــرات غيـــر المتبخرة أو الدهن الملامس إلى سطح الاســطوانة الـــداخلي علـــى الاحتراق وتزداد شدة هذا الاحتراق عادة بوجود الترسبات الكربونية ويستغرق اكمال هذه الخطوات وقتاً صـــغيراً إذ لا يتعـــدى الجـــزء الصغير من الثانية .

كما يجب أن تكون فترة تسخين قطرات الوقود لحين حـــدوث الاحتـــراق قصيرة فى الديزل السريعة إذ أن فترة ضخ الوقود يجب أن تســتغرق فتـــرة قصيرة جداً لأن القرقعة غالباً ما تحدث فى آلات الـــديزل بســـبب الاشـــتعال المؤخر (Retarded Ignition) أى عندما تكون فترة تسخين قطرات الوقود طويلة تؤدي إلى تجمع رذاذ من الوقود الاسطوانة وتكون نسبة المواد النفطية فى المزيج عالية مكونة خليطاً قابلاً للانفجار .

تكون عملية الاحتراق الجيدة بعد انتهاء فترة ضخ الوقود مصحوبة عـــادة بارتفاع منتظم فى الضغط إلى درجة قصوى . وهذا يتطلـــب فتـــرة تـــأخر (Delay period) قصيرة واحتراق منتظم وتعتمد فتـــرة التـــأخر (Delay period) على عدة عوامل:

- تصميم الماكنة
- نوعية المحقنة

- حجم قطرات الوقود
- طريقة مزج قطرات الوقود مع الهواء

وهذه العوامل تؤثر على فترة التأخر ولكن العامل الرئيسي والمهم هو المواصفات الكيميائية لوقود الديزل .

**العدد السيتاني (Cetane Number) :**

يتم تحديد جودة وقود الديزل بطريقة مماثلة لتلك التي استعملت لتصنيف جازولين السيارات ، حيث تتألف الوقود القياسية المستعملة لتحديد العدد السيتاني من السيتان القياسي ($C_{16}H_{14}$ normal Cetane) والفامثيل نفثالين (α-methyl naphthalene) .

$CH_3$-

تشير الكلمة الفا إلى إن مجموعة المثيل تكون مرتبطة إلى قمة احدى الحلقات المندمجة والسيتان هو عبارة عن سلسلة اليكان مستقيمة . ويعتبر هذا النوع من الهيدروكربونات من أحسن أنواع وقود الديزل المنتجة تجارياً ولذلك أعطى عدداً سيتانياً مساوياً إلى 100 . تكون المركبات الحلقية بصورة عامة ، والمركبات العطرية بصورة خاصة ، وقود ديزل ردئ النوعية . فالفا مثيل نفثالين مثال على ذلك أعطى عدداً سيتانياً مساوياً إلى صفر . وتمثل السيتان فى خليط من السيتان والفاميثيل نفثالين ذات طبيعة احتراق مشابهة للوقود المجرى عليه الفحص بالعدد السيتاني لذلك الوقود .

وتتطلب الآلات العالية السرعة وقود ذو عدد سيتاني 50 أو أكثر بينما تشتغل الآلات المعتدلة السرعة على وقود ذى عدد سيتاني 45 . وتستعمل الآلات البطيئة وقوداً ذا عدد سيتاني بحدود 25 ويلاحظ أن الخاصية المفضلة

فى وقود الديزل هى قابليته السريعة على الاشتعال عند ارتفاع الضغط . فمثلاً العدد السيتاني لمادة ايسواوكتان (iso octane) الذي يعتبر من أحسن أنـــواع الجازولين هو 22 . بينما الهيبتان القياسي (n-heptane) ذو العدد الأوكتاني صفر يكون ذا عدد سيتاني 64 .

**دليل الديزل (Diesel Index) :**

يرمز دليل الديزل إلى القيمة العددية التى توضح جودة وقود الـــديزل ويحسب عادة من معرفة أحد خواص الوقود الفيزيائية وهى الكثافة وخاصـــة كيميائيـــــــة أخـــــــرى تســــــمي العــــــــدد الانيلينـــــــي (API gravity and Aniline number) . يشير العدد الانيليني إلى درجة الحرارة التى عندها تصبح حجوم متساوية من الانيلين – مركـــب عضـــوى $C_6H_5NH_2$ ، والمشتق البترولي ، غير ذائبة فى بعضها البعض . لذلك فإن نقطة الانيلين تتناسب مع الكميات العطرية فى المشتق البترولي . ويعـــرف دليـــل الديزل بما يلي :

$$\text{دليل الديزل} = \frac{\text{نقطة الانيلين} \times \text{الكثافة}}{100}$$

**محسنات وقود الديزل :**

يمكن تحسين خواص وقود الديزل بإضافة بعض المركبات الكيميائية الخاصة مثل نترات الاثيـــل (Ethyl Nitrate) ونتريـــت الاثيـــل (Ethyl Nitrite) ونترات الامونيوم .

تستعمل أنواع عديدة أخري من المواد المضافة ولأغراض مختلفة . فمثلاً تستخدم مركبات مانعة التفاعل الكيميائي (Inhibitor) لتأخير أو منع تكوين الصمغ الراتنجي ، وجزيئات البولي هيدروكربونات الكبيرة لمنع حدوث تغييرات كبيرة فى خوص الوقود الفيزيائية مع ارتفاع درجات الحرارة. كذلك تستخدم بعض المواد المحسنة الأخرى التى تقلل من حدة الشد السطحى والتى بدورها تسهل من عملية انشطار القطرات الكبيرة وتسفر عن تكون رذاذ صغير متجانس .

**وقود الطائرات النفط الأبيض (Kerosene):**

النفط الأبيض أو زيت الفحم هو ناتج من التقطير للبترول الخام بين 175 إلى 200 $^{o}$م . وكثافته بين 43 إلى 45 . ويعامل النفط الأبيض مع ثاني أكسيد الكبريت السائل عند درجة حرارة بين −12 م ، −10م وتحت درجة عالية من الضغط لمنع تبخير ثاني أكسيد الكبريت . وأثناء عملية المزج تذوب المركبات العطرية والمركبات المحتوية على الكبريت فى سائل ثاني أكسيد الكبريت ثم تفصل عن المذيب بعملية التقطير . وفى نهاية العملية يعامل النفط الأبيض المنقي بمحلول هيدروكسيد الصوديوم .

ومن الطرق الحديثة المتبعة لتحلية النفط الأبيض هى طريقة الهدرجة وهى معاملة النفط الأبيض بغاز الهيدروجين فى وجود عوامل مساعدة من الكوبالت – موليبدينوم وظروف معينة من الضغط والحرارة . وفى هذه الظروف تتفاعل المركبات المحتوية على عناصر الكبريت أو النيتروجين مع غاز الهيدروجين مكونة غاز كبريتيد الهيدروجين والأمونيا . كما أن معظم السلاسل غير المشبعة تتفاعل مع الهيدروجين مكونة سلاسل الألكان وبذلك يصبح الكيروسين ذو نقاوة وجودة عالية . ولقد استخدم النفط الأبيض

لأغراض التسخين فقط أولاً إلا أنه بعد اكتشاف الطائرات النفاثـــة فقـــد إزداد استهلاكه كوقود لمثل هذه الآلات .

**وقود الصواريخ (Rocket Fuels) :**

يشمل وقود الصواريخ مواد عادية مثـــل الجـــازولين والكيروســـين ، ويكون معدل احتراق الوقود فى الصواريخ عـــال جـــداً مقارنـــة باســـتهلاك الطائرات النفاثة والتوربينات الغازية ويكون مصحوباً بارتفـــاع عـــال فـــى درجات الحرارة . فدرجة الحرارة فى موتور الصاروخ (Rocket Motor) تتراوح بين 2760 إلى 3310 °م ، بينما تتراوح درجـــة حـــرارة موتـــور الطائرات النفاثة بـــ975م . يتم الحصول على هـــذا المعـــدل الســـريع مـــن الاحتراق بواسطة استعمال الأكسجين السائل أو بعض المواد المؤكسدة القوية مثل 95 إلى 100 بالمائة بيروكسيد الهيدروجين وحامض النيتريك المـــدخن Fuming Nitric Acid .

**وقود الصواريخ الصلب :**

إن مصدر قوة الدفع فى الصواريخ المستعملة فى الألعاب النارية هـــو الغازات الساخنة والناجمة عن احتراق مسحوق البارود الصلب . وإن معظـــم الصواريخ القاذفة الصغيرة مثل صواريخ الطائرات بحجم 7 سم تحرق خليطاً من نايتروجلسيرين والنايتروسليلوز Nitroglycerine-nitrocellulose كما قد أثبتـــت التجـــارب إمكانيـــة اســـتعمال ثـــايكول Thiokel ، هيـــدرازين hydrazine بورايد معينـــة Certain Borides ، ومختلـــف البـــوليمرات Polymers كوقود صلب بعد اختيار العامل المؤكســـد المناســـب . ورغـــم

إمكانية تنظيم احتراق الوقود الصلب بتحديد مكونات وشكل وحجم حبيباته ، لا تزال عملية السيطرة على احتراقه معقدة مقارنة بتنظيم احتراق الوقود السائل.

## الوقود الغازي

### الغاز الطبيعي Natural Gas :

تطلق عبارة الغاز الطبيعي على الغاز المنتج عند سطح الأرض من التجمعات الجوفية التى يتفاوت يتفاوت تركيبها تفاوتاً بيناً والتى قد ترافق أو لا ترافق مباشرة تجمعات البترول الخام . ويحتوى الغاز – إلا فى حالات قليلة – على ما لا يقل عن 95% من الهيدروكربونات ، أما الباقى فيتكون من النيتروجين وثاني أكسيد الكربون يصحبها فى بعض الحالات نسبة ضئيلة من كبريتيد الهيدروجين . والمادة الهيدروكربونية الرئيسية هى غاز الميثان الذي هو أخف البارفينات الهيدروكربونية وأكثرها تطايراً . أما البارفينات الأثقل والتى تتميز بدرجة غليان أعلى ، وهى الايثان والبروبان والبيوتان والبنتان والهكسان والهيبتان ، فإنها توجد بنسبة متناقصة ، ومع أن ما يتراوح بين 70% إلى حوالي 100% حجماً من المواد الهيدروكربونية فى الغاز الطبيعي قد يتألف من الميثان ، فإن مركبات البنتان والمواد الهيدروكربونية الأثقل ، نادراً ما تشكل أكثر من 1-2% حجماً ، وقد تكون من الضآلة بحيث تبلغ ما يتراوح بين 0.1 إلى 0.2% حجماً . ويبين الجدول التالي الصيغ الكيميائية ودرجات الغليان للمواد الهيدروكربونية البارفينية الموجودة فى الغاز الطبيعي.

## الصيغ الكيميائية ودرجات الغليان للمواد الهيدروكربونية البارافينية فى الغاز الطبيعي

| الاسم | الصيغة الكيميائية | درجة الغليان °م عند ضغط جوي واحد 013 | ملاحظات |
|---|---|---|---|
| الميثان | $CH_4$ | 161.5 - | تكون غازية فى |
| الايثان | $C_2H_6$ | 88.5 - | الحـــــــــالات |
| البروبان | $C_3H_8$ | 42.2 - | الاعتياديـــة مـــن |
| ايسوبيوتان | $C_4H_{10}$ | 12.1 - | الضغط الجــوي |
| البيوتان الاعتيادي | $C_4H_{10}$ | 0.5 - | والحرارة . |
| ايسوبنتان | $C_5H_{12}$ | 27.9 | تكون سائلة فـــى |
| البنتان الاعتيادي | $C_5H_{12}$ | 36.1 | الحـــــــــالات |
| الهكسان | $C_6H_{14}$ | 69.0 | الاعتياديـــة مـــن |
| الهبتان | $C_7H_{16}$ | 98.4 | الضغط الجــوي |
| الاوكتان | $C_8H_{18}$ | 125.6 | والحرارة . |

ويتبين من هذا الجدول أن الميثان والايثـــان والبروبـــان ومركبـــات البيوتان هى مواد غازية فى الظروف العادية من الضغط ودرجات الحرارة ، بينما البنتان والهكسان والهبتان والاوكتان هى مواد سائلة فى هذه الظروف . غير أنه كما يمكن للهواء عندما يكون الضغط الجوي عادياً ، أن يحتوى على كميات مختلفة من بخار الماء حسب درجات الحرارة ، كـــذلك فـــإن الغـــاز الطبيعي قد يحتوى على كميات مختلفة من أبخرة هذه المواد الهيدروكربونية السائلة . ويعرف الغاز عندئذ بالغاز الرطب أو الغاز المبلل تمييزاً عن الغاز الطبيعي الجاف الذي لا يحتوى على أبخرة المواد الهيدروكربونية السائلة أو

يحتوى على كميات ضئيلة جداً منها . ويمكن فصل المواد الهيدروكربونية السائلة من الغاز الطبيعي الرطب على شكل جازولين (بنزين) طبيعي .

ولقد وجد إن الغاز الطبيعي يصحب تجمعات البترول الخام كلها تقريباً اينما وجدت ، إذ يكون الغاز ذائباً فى البترول تحت ضغط المكمن وحرارته (الغاز المذاب) ، كما أنه غالباً ما يشكل غطاء من الغاز الطليق يعلو البترول الخام غير أن تجمعات الغاز كثيراً ما توجد مستقلة عن تجمعات البترول وتسمى عندئذ (الغاز الغير مرافق) .

ويلاحظ إن احتياطي الغاز الطبيعي يعرف دائماً بأنه إما غاز مرافق وإما غاز غير مرافق . وهذا التمييز أمر مهم للغاية . فإنتاج الغاز المرافق (Associated Gas) يعتمد على إنتاج البترول الخام الذي يوجد بصحبته ، ويقتصر الإنتاج إذ ذاك على الغاز المذاب . أما الغاز غير المرافق (Non-Associated Gas) فأن بالإمكان إنتاجه وفقاً لمتطلبات الأسواق ونموها .

إن إعداد منتجات الغاز الطبيعي القابلة للتسويق لا تتطلب عمليات تكرير معقدة كتلك التى يتطلبها إعداد منتجات البترول الخام. فالغاز الطبيعي الجاف يتطلب إزالة المواد الغير مرغوب فيها مثل كبريتيد الهيدروجين وثاني أكسيد الكربون . ويتطلب الغاز الطبيعي المبلل إضافة لذلك استخلاص الجازولين الطبيعي .

## تنقية الغاز الطبيعي وإنتاج الكبريت :

يحوى الغاز الطبيعي على شوائب غير مرغوب فيها مثل كبريتيد الهيدروجين وثاني أكسيد الكربون ، ويمكن إزالتها بعدة طرق منها طريقة الامتصاص بمحلول ايثانول أمين الأحادي $NH_2C_2H_2OH$

(Monoethanol Amine) أو غيره من مركبات الأمونيا ، ثم فصل السائل الناتج وتعريته منهما وإعادة استعماله . حيث يتحد ايثانول أمين الاحادي مـــع كبريتيد الهيدروجين وثاني أكسيد الكربون ويزيلهما مـــن الغـــاز الطبيعـــي . ويتحرر هذان الغازان بسهولة بالتسخين .

$$2HOC_2H_4NH_2 + H_2S \longrightarrow (HOC_2H_4NH_3)_2S$$

or

$$(HOC_2H_4NH_2)_2H_2S \text{ and } HOC_2H_4NH_2H \diagdown S \diagup H$$

يعتبر كبريتيد الهيدروجين أحد المصادر الطبيعية لعنصر الكبريـــت، حيث يحول إلى عنصر الكبريت بواسطة أكسدته مع الهواء بوجود البوكسيت (Bauxite) كعامل مساعد .

$$2H_2S + O_2 \longrightarrow 2H_2O + 2S$$

ثم يكثف بخار الكبريت ويدفع بمنصهر الكبريت إلى خزانات يتجمـــد فيها ثم يكسر إلى كتل لشحنه . وينقل الكبريت السائل أيضـــاً فـــى عربـــات صهريج مدفأة أو حتى فى الناقلات . وهذا الكبريت نقي جداً ويســـتعمل فـــى صناعة حامض الكبريتيك وثاني كبريتيد الكربون المســـتعمل فـــى صـــناعة الحرير الصناعي وفى فلكنة المطـــاط (Rubber-Vulcanization) وفـــى بعض أغراض زراعية وغيرها .

## استعمال الغاز الطبيعي :

الغاز الطبيعي وقود له من المميزات ما يغرى باستعماله . فهو يعطى عند الاشتعال لهيباً نظيفاً لا رائحة له . كما يمكن التحكم فى معدل الحرارة الناتجة عن الاحتراق ، فضلاً عن أنه يعطى كمية حرارية عالية إذا تطلب الأمر .

ويتم نقل الغاز الطبيعي إلى مواقع استعماله بواسطة أنابيب خاصة وهذا يعنى الاستغناء عن توفير خزانات باهظة التكاليف . وللغاز الطبيعي استعمالات عديدة ، ففضلاً عن استخدامه للأغراض المنزلية مثل التدفئة والطبخ فله استعمالات صناعية هائلة كمصدر للطاقة الحرارية والكهربائية وكمادة أساسية لمجموعة الصناعات البتروكيميائية . كما أنه مصدر للهيدروجين الذي يشكل إحدى المواد الخام الرئيسية التى تعتمد عليها الصناعة الكيميائية .

## الغاز الطبيعي المسيل (Lignified Natural Gas LNG) :

يتألف الغاز الطبيعي المسيل من الميثان والايثان . والميثان هو المادة الرئيسية التى يتألف منها الغاز الطبيعي ولا يمكن تسييله تحت الضغط فى الأحوال العادية من درجات الحرارة . ولكن يمكن تسييل الغاز الطبيعي تحت ضغط جوي واحد وذلك بتبريده إلى 160 °م تحت الصفر ويعرف عندئذ بالغاز الطبيعي المسيل . وينقل بناقلات خاصة مبردة إلى مسافات طويلة عبر البحار أو المحيطات وهو فى هذه الدرجة الحرارية المتدنية . وفى الموانئ المستوردة يعاد الغاز الطبيعي المسيل إلى حالته الغازية ويوزع فى شبكات التوزيع . وهكذا يمكن نقل الغاز الطبيعي إلى أى بلد مهما كان بعيداً . ونظراً للتكاليف الباهظة لعمليتي التسييل والنقل لا ينشأ مصنع الغاز الطبيعي المسيل

عادة فى الوقت الراهن إلا إذا توفر الغاز الطبيعي بكميات كبيرة جداً للتصدير ، ولا يكون المصنع اقتصادياً وإنتاجه منافساً فى الأسواق العالمية إلا إذا كان ذا سعة واسعة جداً .

## غاز البترول المسيل (Lignified Petroleum Gas LPG) :

يتكون غاز البترول المسيل من البروبان والبيوتان اللـــذين يمكــن ، بالرغم من طبيعتهما الغازية فى درجات الحرارة وضغط الجــو العــاديين ، اسالتهما بضغط مساو لعدة ضغوط جوية وبالتالي خزنهما بسهولة كسوائل فى أوعية خفيفة الضغط وبدرجات الحرارة الاعتيادية .

ويمكن الحصول على مقادير كبيرة من هذين الغــازين مــن الغــاز الطبيعي أو من عمليات التكرير . ويعالج هذان الغــازان بالضــغط لإنتــاج أصناف مختلفة من غاز البترول المسيل وهى البروبان التجــاري والبيوتــان التجاري والمزيج التجاري للصنفين المتقدمي الذكر اللذين تتم موالفتهما فــى الغالب وفقاً للنسب المطلوبة والتى تتغير حسب فصول السنة . فتزداد نســبة البيوتان صيفاً وتقل شتاء . وتباع هذه الغازات معبأة فى اسطوانات فولاذيــة (قناني) أو بدون تعبئة .

ويستعمل غاز البترول المسيل على نطاق واسع فى أعمــال الطهــي وتسخين المياه والتدفئة وتكييف الهواء والتبريد والإنارة فى المساكن والفنادق والمطاعم والمخازن والمستشفيات والمدارس ، ويستعمل فى الصناعة حيثمــا تلزم الحرارة . كما يمكن استعماله كوقود ذا درجــة عاليــة مــن الاوكتــين للحافلات والشاحنات والجرارات .

## غازات الوقود المصنعة :

إن غازات الوقود المصنعة الشائعة هى :

(أ) غاز الفحم

(ب) غاز فحم الكوك

(جـ) غازات المولدات

(د) غاز الماء

(هـ) غاز الماء المكربن

(و) غاز فرن الصهر

(ز) غاز المجاري .

### (أ) غاز الفحم (Coal Gas) :

ينتج هذا الغاز من كربنة (Carbonizyation) الفحم ، أى بتسخين الفحم بمعزل عن الهواء . ويتكون من مزيج من المواد المتطايرة من الفحم والمواد الناتجة من تكسير (Cracking) هذه المواد فى درجات الحرارة العالية . وتعتمد كمية الغاز وتركيبه على درجة حرارة الكربنة . ويستعمل هذا الغاز لأغراض الإنارة والتسخين .

### (ب) غاز فرن الكوك (Coke Oven Gas) :

إن إنتاج فحم الكوك يصاحبه عادة إنتاج كميات كبيرة من غاز فرن الكوك الذي هو غاز وقودي ممتاز .

**(جـ) غاز المولدات (Producer Gas) :**

وهو مزيج من أول أكسيد الكربون والهيدروجين مع كمية قليلة من ثاني أكسيد الكربون . وينتج من الاحتراق الجزئي لأى مادة كربونية مع الهواء الرطب ، حيث يمرر الهواء الرطب خلال طبقة سميكة من الفحم أو الكوك الساخن .

$$C + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO$$

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

وتضبط درجة حرارة التفاعل عند حوالي 1050°م لتحويل ثاني أكسيد الكربون الذي قد يتكون إلى أول أكسيد الكربون بالاختزال .

$$CO_2 + C \longrightarrow 2\,CO$$

ويستعمل هذا الغاز بصورة رئيسية كوقود للأفران وكذلك يمكن استعماله كوقود لمحركات الاحتراق الذاتي كمحركات الحافلات والشاحنات .

**(د) غاز الماء (Water Gas) :**

ينتّج هذا الغاز بتفاعل الكوك أو الفحم الساخن مع البخار فى درجة حرارة حوالي 900°م .

ويسمى هذا الغاز أيضاً الغاز الأزرق وذلك للون لهبه عند الاحتراق .

**(هـ) غاز الماء المكربن (Carburreted Gas) :**

يمزج غاز الماء لغرض زيادة قيمته الحرارية مع زيت الغاز فى حجرة تفاعل ذات درجة حرارة عالية ومبنية من الآجر المقاوم للحرارة ومحتويه على آجر مضلع . فيتفاعل غاز الماء مع المنتجات المتطايرة والمركبات ذات الوزن الجزيئي القليل الناتجة من التكسير الحراري لزيت

الغاز منتجاً غاز الماء المكربن . إن القيمة الحرارية لغاز الماء المكربن معادلة تقريباً القيمة الحرارية لغاز الفحم . ويستعمل غاز الماء المكربن للأغراض المنزلية عوضاً عن غاز الفحم .

**(و) غاز فرن الصهر (Blast Furnace Gas) :**

ينتج أول أكسيد الكربون فى فرن الصهر من الاحتراق الغير تام لفحم الكوك ويستخدم لاختزال أكسيد الحديد إلى حديد . غير أن CO الناتج لا يستخدم جميعه ، فالغاز الخارج من الفرن والذي يسمى غاز فرن الصهر يحتوى على 25% CO . والقيمة الحرارية لهذا الغاز منخفضة .

**(ز) غاز المجاري (Sewage Gas) :**

ينتج غاز المجاري خلال عملية الهضم اللاهوائية (Anaerobic Digestion) لنفايات المجاري ويحتوى على 65% إلى 80% من غاز الميثان ولذلك فهو وقود جيد . ويستعمل هذا الغاز فى مدن عديدة لتوليد الطاقة الكهربائية . وفى هذا الجدول نجد القيم الحرارية لغازات الوقود الشائعة .

## جدول تحاليل نموذجية لمختلف غازات الوقود

## بالنسبة المئوية الحجمية

| المركب | الغاز الطبيعي | غاز الفحم | غاز الكوك | غاز المولدات | غاز الماء | غاز الماء المكربن | غاز فرن الصهر | غاز المجاري |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CO$ | – | 7.4 | 5.1 | 33.5 | 43.6 | 35.4 | 26.2 | – |
| $CO_2$ | 1.0 | 1.2 | 1.4 | 1.0 | 4.0 | 5.3 | 13.0 | 24.6 |
| $H_2$ | – | 52.1 | 57.4 | 10.5 | 47.8 | 40.0 | 3.2 | – |
| $CH_4$ | 85.0 | 29.2 | 28.5 | 2.5 | 0.3 | 10.7 | – | 73.3 |
| $C_nH_m$ | [1] 14.0 | [2] 7.9 | [3] 2.9 | – | – | 5.4 | – | [3] 0.6 |
| $N_2+O_2$ | – | 2.2 | 4.7 | 52.5 | 4.3 | 3.2 | 57.6 | 1.5 |

[1] $C_2H_2$ [2] $C_2H_4$ [3] $H_2S$

## الأسئلة

1- عرف العدد الستاني .

2- كيف يمكن تقصير فترة التأخر .

3- ما هو دليل الديزل وما هو فحواه ؟

4- من بين المركبات التالية حدد المركب الذي يسفر حرقه عن تولــد أكبــر كمية من الدخان $C_6H_6, C_6H_{14}, C_6H_{12}$ .

5- أذكر ثلاث سمات إلى وقود الديزل .

6- ما هو الفرق بين نقطة الوميض ، نقطة الاحتراق ، ونقطة الاشتعال .

7- وقود الهيدروجين مع الفلورين يكون ذو دفع نوعي 350 .

8- بين مساوئ ومحاسن هذا الوقود مقارنة مع وقــود خلــيط الفلــورين – هيدروكربون .

9- أذكر طريقتين لحساب القيمة الحرارية للغازات الهيدروكربونية .

10- استعمل كلا الطريقتين لحساب القيمة الحرارية للاوكتان .

11- قدر القيمة الحرارية ككيلو جول/م$^3$ لغاز البروبان في درجة حــرارة 288.5 ك .

12- ما حجم الهواء اللازم لاحتراق متر مكعب مــن الهكســان (الكثافــة النوعية تساوي 0.6630) ؟

13- الكثافة النوعية للايثانول تساوي 0.7893 وللهكسان تساوي 0.6630. من يعطي طاقة أكثر متر مكعب من الايثــانول أم متــر مكعــب مــن الهكسان؟

14- إذا كانت حرارة الاحتــراق لأول أكســيد الكربــون 12.019 كيلــو جول/م$^3$، وللهيدروجين 12.090.4 كيلو جول/م$^3$ , وللميثان 37.705.6

كيلو جول /م$^{3}$ ، أحسب القيمة الحرارية لغاز الماء كما مبين تركيبه فـــي الجدول السابق ؟

15- أحسب القيمة الحرارية للايثانول من النسب المئوية للتركيب كما مبين فى الصيغة الكيميائية .

16- أكتب المعادلات الكيميائية لاستخلاص الكبريت من الغاز الطبيعي .

17- ما هو تركيب LNG ؟ وLPG ؟ والجازولين الطبيعي ؟

# الباب الخامس
# التشحيم ومواد التشحيم



# الباب الخامس

# التشحيم ومواد التشحيم

## الاحتكاك (Friction) :

إن عملية التشحيم هى إضافة بعض المواد للتقليل من حدة الاحتكــاك حيث يؤدي الاحتكاك إلى خسارة كبيرة فى الطاقة تعادل 20% فى السيارات الحديثة ، ويعتبر العامل الرئيسي للبلى wear فــى المحــرك . إن الســبب الرئيسي للاحتكاك هو الترابط الكيميائي chemical bonding أو التجــاذب بين الذرات أو الجدران التى تكون على اتصال مع بعضها البعض . فإن هذا الإتصال قد يؤدي إلى إخــراج بعــض الجســيمات أو الــدقائق الغروانيــة Colloidal particles من أحد السطحين بواسطة السطح الآخر . كذلك قــد يؤدي إلى اندماج بعــض القمــم الصــغيرة Fusion of tiny peak إلا أن استعمال مواد التشحيم يؤدي إلى تقليل مقدار المواد المتنقلة بين السطحين .

إن دهونات التشحيم المستعملة فى الوقت الحاضر عبارة عن خليط من المركبات الهيدروكربونية المستخلصة من البترول الخــام . وقبــل ظهــور صناعة تصفية البترول كانت زيوت التشحيم تتكون بصــورة رئيســية مــن الزيوت الدهنية مثل زيت الزيتون وزيت دهن الخنزير إلا أن هذه الأنواع من الزيوت تكون سريعة التأكسد ولها القابلية على توليد الترسبات والمســتحلبات بينما تكون الزيوت البرافينية بصورة عامة أقل استعداداً للتأكســد أو تكــوين المستحلبات ، إضافة إلى كونها أكثر اقتصادية . وفى بداية الأمر لقــد لاقــى

استعمال الزيوت المشتقة من البترول الخام بدلاً من الزيوت الشحمية مثــل زيت الزيتون Olive Oil احتجاجاً كبيراً حاداً .

| معامل الاحتكاك CF = | السحب / الوزن أو ظل زاوية السحب |
|---|---|

$$\text{CF} = \frac{\text{السحب}}{\text{الوزن أو ظل زاوية السحب}}$$

## تحضير زيوت التشحيم The manufacture of Lubricating Oil :

يتم الحصول على زيوت التشحيم من المشتقات البترولية المسماة بالبترول المختزل . تكون نقطة الغليان للمركبات الموجودة في البترول المختزل عالية جداً (315.5 م) ويتعذر تقطيرها تحت ظروف الضغط الجوى العادى ، ولذلك تفصل هذه المركبات باستعمال ضغط منخفض . فمثلاً المركب الهيدروكربوني $C_{20}H_{42}$ يغلي عند درجة حرارة 325 م في الظروف الجوية العادية ، بينما تنخفض درجة غليانه إلى 170 م عند انخفاض الضغط المسلط عليه إلى 38 كيلو نيوتن / م$^2$ . يتم تقطير زيوت التشحيم تحت ضغوط مقاربة إلى 5 كيلو نيوتن/م$^2$ .

إن التقطير الفراغي للبترول المختزل يؤدي إلى إنتاج ثلاثة أنواع رئيسية من الزيوت :

1- زيوت التشحيم الخفيفة
2- زيوت التشحيم المتوسطة
3- زيوت التشحيم العالية الكثافة .

يعامل كل من هذه المشتقات الثلاث بطرق مختلفة تعتمد على المواصفات المرغوبة فيها ونوعية البترول الخام . أن طرق التصفية المتبعة تتمثل عادة باستخلاص السوائل وإزالة الشمع والمعاملة بغاز الهيدروجين .

إن عملية الاستخلاص بالمذيبات Solvent Extraction تحسن من درجة التشحيم ومن خواص الدهن الانسيابية ، واستقرارية Stability الزيت بإزالة المركبات الاسفلتية Asphaltic Compounds التى غالباً ما تـؤدي إلى تكـون الترسـبات الحامضـية وتقلـل مـن مقـدار دليـل اللزوجـة (Viscosity Index) . من بين المذيبات التى تستعمل لهذا الغرض هى :

- OH

الفينول له نقطة انصهار تساوي 59°م .

ومشتقات الفينول المثيلية Methyl derivatives of phenol والتى تدعى حامض الكرسليك Cresylic acid .

مثلاً :

باراكريسول ، p-cresol HO- $CH_3$ و

نايتروبنزين ، Nitrobenzene $NO_2$ و

فورفرال ، furfural CH CH CHO O

البروبان السائل ، Liquid propane ، ثاني أكسيد الكبريت والبنزين Benzene والمذيبات المعالجـة بـالكلور Chlorinated Solvents مثـل دايكلور اثيل ايثر Sym-dichlorethyl ether $(CH_3CH\ CL)_2O$ .

وتتم أولاً معاملة الدهن مع الفينول المنصهر داخل برج الاسـتخلاص Extraction Tower . حيث ينزل الفينول المنصهر بواسطة تأثير الجاذبية

الأرضية خلال عمود الدهن الصاعد ، مذيباً المركبات الاسفلتية والأوليفينات ومستخلصاً المركبات الكبريتية . تحتوى الدهونات المنقاة بالإذابة والتى تخرج من أعلى البرج على كميات من الفينول والتى تفصل عادة بتسخين الخليط إلى 250–260 م وإمرار الأبخرة إلى برج التعرية Stripping Tower . ومن ثم يقطر الفينول الذي يغلي بدرجة حرارة 182 م ويتم تجميعه وضخه ثانية إلى برج الاستخلاص . ويضخ كذلك الدهن المنقى من الفينول إلى أجزاء اخرى من المعمل لإجراء التعاملات الكيميائية الاخرى .

تحتوى المواد التى تخرج من أسفل برج الاستخلاص على ما يقارب 85% فينول وبنفس الطريقة التى تم ذكرها أعلاه يستعاد مذيب الفينول من هذا الخليط ويمزج مع الفينول المستخرج من أعلى البرج لغرض استعماله مرة ثانية فى برج الاستخلاص .

والفرفرال عبارة عن منتوج عرضي وهو سائل أصفر اللون ذو درجة غليان مقاربة إلى درجة غليان الفينول (161.5م) ويفضل على الفينول فى عملية الاستخلاص للأسباب التالية :

(1) إمكانية استعادته كلياً Complete recovery من الدهونات المنقاة والمستخرجة Raffinate and Extract من برج الاستخلاص.

(2) إمكانية فصله بسهولة عن الدهن بواسطة استعمال بخار الماء .

(3) يكون مقدار التآكل أقل من ذلك الناتج عن استعمال مذيب الفينول.

ومن بين المذيبات المستعملة الأخرى هو سائل البروبان ، إذ أن المركبات الاسفلتية لا تذوب فى سائل البروبان وتختلف عن البرافينات والمركبات النفثينية Naphthenes القابلة للذوبان والاستخلاص بالسائل أعلاه. ففي وحدة استخلاص الاسفلت فى معمل الدهون يعامل المتبقى الثقيل

الخارج من أسفل برج التقطير الفراغي مع سائل البروبان . وفى هذه الوحدة تم عملية فصل المركبات البرافينية داخل برج الاستخلاص وتحت ظـروف عالية من الضغط . حيث تنزل معظم المركبات الاسفلتية الثقيلة إلـى أسـفل البرج بينما يندفع إلى الأعلى بتأثير فرق الكثافة سائل البروبان حـاملاً معـه المركبات البرافينية . وبعد ذلك تذهب كل من المواد الخارجـة مـن أعلـى وأسفل برج الاستخلاص إلى وحدتين متشابهتين بغية استعادة البروبان . يـتم استعادة البروبان من الدهن فى أبراج التعرية بواسطة استعمال بخار المـاء ، ومن ثم يجمع البروبان المستعاد إلى خزانة البروبان الرئيسي بغية اسـتعماله مرة ثانية فى عملية الاستخلاص .

**إزالة الشمع Dewaxing :**

إن عملية إزالة الشـمع ضـرورية وبصـورة خاصـة للـدهونات المستخرجة من البترول الخام غير الاسفلتي بغية تقليل لزوجة الـدهن فـى درجات الحرارة إزالته بسهولة . وإضافة إلى ذلك تتفاعل المركبـات غيـر المشبعة والتى غالباً ما تولد الأصماغ Gum forming compounds مـع الهيدروجين مكونة البرافينات والنافثينات وتطرأ كذلك بعض التحسنات علـى خواص الدهن الانسيابية .

تكون عادة الشموع الموجودة فى الدهن ذات نقاط انصـهار مختلفـة فنقطة انصهار الشمع البرافيني Paraffinic Wax تتراوح من 32 إلى 71°م ، ونقطة انصهار الشمع الدقيق التبلور micro crystalline wax تبلغ 95°م ، لذلك يتصلب الشمع فى الدهن مكوناً خليطاً غروانيـاً Gel mixture فـى درجات الحرارة المنخفضة . وتسمى درجة الحرارة هذه والتـى عنـدها لا يسكب الدهن بنقطة الانسكاب Pour point . لذلك تعتبر عملية إزالة الشمع

من الدهن من العمليات المهمة والأساسية والتي تتم عادة بواسطة الاستخلاص بالمذيبات . فبعد تنقية الدهن من المركبات العطرية في وحدة الفرفرال يضخ إلى وحدة إزالة الشمع حيث يخلط في هذه الوحدة حجم واحد من الدهن مع حجمين من مذيب الشمع . يوجد العديد من مذيبات الشمع مثل مثيل اثيل كيتون Methylethyl Ketone ، خليط من بروبل وبيوتل كيتون Propyl and butylketones ، تيرايكلورو اثيلين trichlore thyelene ، بنزين Benzene واليوريا أو مزيج من هذه المذيبات .

يعتبر كذلك سائل البروبان المستعمل في وحدة إزالة الأسفلت من المذيبات الجيدة للشمع . إذ يمزج الدهن مع البروبان بنسبة معينة ومن ثم يبرد تدريجياً بواسطة تبخر البروبان تاركاً الشمع على شكل بلورات داخل المزيج ومن ثم تفصل بلورات الشمع هذه من خليط الدهن وسائل البروبان بواسطة الترشيح ويتم جمعه مباشرة بواسطة سكينة كاشطة . يفصل بعدها البروبان المصاحب لكلّ من الشمع المنتج والدهن المنقى بواسطة تقليل الضغط واستعمال بخار الماء في أبراج التعرية ويعاد بعد ذلك البروبان إلى الخزان الرئيسي بغية استعماله مرة ثانية .

**العمليات النهائية Finishing :**

ينقى الدهن الخالي من الشمع بترشيحه خلال طبقة من الطين الفعال Activated cloy أو (Bauxite) . وفي هذه العملية تتم إزالة الأجسام الملونة والمركبات الأخرى بالامتزاز Adsorption ، إضافة إلى إزالة بعض البلورات الشمعية Microcry stalline وفي الوقت الحاضر في معظم معامل الدهون الحديثة تستخدم طريقة معاملة الدهن بالهيدروجين بدلاً من الامتزاز بواسطة الطين . حيث تتم في هذه الوحدة معاملة الدهن بالهيدروجين وتحت

ضغط عال ودرجات حرارة مرتفعة وبوجود العامل المساعد . وفى داخل المفاعلات تتحول مركبات الثاني كبريتيد Disulfides والمركبات التى تحتوى على الكبريت إلى غاز كبريتيد الهيدروجين Hydrogen sulfide gas .

**<u>المنظفات Detergents :</u>**

تزداد متطلبات الآلة إلى وقود ذي عدد أوكتاني عال كلما تزداد حدة الترسبات داخل الآلة . وإن إضافة المنظفات إلى دهن التزييت تشبه فى فحواها استعمال المنظفات العادية فى الغسيل المنزلي . فالمنظف الجيد يبلل وينتشر فوق سطح الآلة الداخلي ويزيل ويعلق الترسبات الناتجة من عمليات الاحتراق والتآكل . وإن قابلية التبلل والانتشار فوق السطح لمركب ما تعتمد على مدى استقطاب جزئيات المركب وعلى الشد السطحي Surface tension والشد السطحي البيني للسائل Interfacial surface tension من بين المركبات الجيدة لأغراض التنظيف هى السالفونات ، والسلفات العضوية الطويلة . تكون المنظفات التى تذوب فى الماء عبارة عن أملاح الصوديوم للمركبات أعلاه والمنظفات التى تذوب فى الدهن عبارة عن أملاح لمعادن ثقيلة . الصيغ الكيميائية لبعض المنظفات هى :

$$(R\text{-}SO_3\text{-})_2M, (R\text{-}SO_4)_2\,M \text{ or } (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{-O})_2\,M$$

## المواد المضادة للتأكسد Antioxidants :

تساعد المواد المضادة للتأكسد من مقاومة الدهونات لتأثيرات الأكسجين وغالباً ما تكون هذه المركبات من نوع الأمين المعوض بجذور أخرى ، مثال ذلك :

وتستعمل كذلك المركبات العضوية الفسفورية . إن بعض الترسبات الموجودة على سطح الآلة الداخلي ناتج عن تأكسد دهن التزييت لذلك فإن إضافة المواد المضادة للتأكسد يقلل من حجم هذه الترسبات ومتطلبات الماكنة إلى وقود ذي عدد أوكتاني عال .

## موانع التآكل Corrosion inhibitors :

تضاف موانع التآكل إلى الدهن بغية تقليل أو منع حدوث التآكل . ومن بين المركبات المستعملة لهذا الغرض الأملاح المعدنية للحوامض العضوية الثايوفسفورية .

## محسنات التزييت الرقيق :

إن مقدار التزييت يرتبط ارتباطاً مباشراً بقابلية الدهن على الانتشار على السطح المعدني . فالحوامض الدهنية أو أملاحها المعدنية والتى تحتوى

على ما لا يقل عن خمس عشرة ذرة من الكربون تعتبر أكثر ملائمة للتزييت من مركباتها العضوية ومن أولى المحسنات التى أضيفت إلى دهونات التزييت وبكميات قليلة هو دهن الخــروع Castor Oil كمـــا أن ســـرعة التصـــاق الاسترات الدهنية fatty esters وتفاعل الحوامض الدهنيـــة مـــع الجـــدران المعدنية تولد الصابون الذي يعطى بذرة غشاء تزييت رقيق ذي مقاومة كبيرة للبرى .

**المحسنات للضغط العالي Additives for high pressure :**

فى الحالات التى يكون عندها الضغط عالياً جداً يضاف إلـــى الـــدهن المستعمل عادة مركبات تحتوى على مجاميع قابلة للاتحاد مع السطح المعدني مكونة روابط كيميائية ومن بين المركبات المستعملة لهذا الغرض داى فينيـــل داي سلفايد أو مشتقات الفسفور :

S—S

R — O—$P_2O$

ومركبات كيميائية أخرى . تضاف كذلك مادة ترايكرسيل فوسفات إلى الجازولين بدلاً من إضافتها إلى الدهن بغية تحسين اشتعال شـــمعة الإشـــعال بالشرر Spark plug ، وقد لوحظ بعض إضافة هذه المادة انخفاض مقـــدار التآكل داخل الآلة نتيجة تكون طبقة شبيهة بالمرآة من جراء التفاعل الكيميائي مع نتوءات السطح الداخلي . كذلك قد تم استعمال بعض الجزيئات الحاوية على الكلور كمواد مزيتة فى حالات الضغط العالي حيـــث تـــتم عمليـــة التشـــحيم بواسطة توليد طبقة محكمة نتيجة تفاعل الكلور مع سطح المعدن .

**المضيفات التى تغير من طبيعة السطح :**

**Additive which change bearing surfaces**

إن طبيعة السطح ذات أهمية كبيرة فـــى عمليـــة التزييـــت الرقيـــق Lubrication boundary . فرغم سهولة تزييت سطح فولاذي فوق ســـطح فولاذي آخر إلا أنه يتعذر تزييت الســـطح الفـــولاذي غيـــر القابـــل للصـــدأ Stainless steel فوق سطح فولاذي مشابه بدون حدوث التصاق وخـــدوش scoring لذلك فإن تغيير السطح بواسطة التفاعل الكيميائي إلـــى الاكاســـيد Oxide والكبريتيد Sulfide ، والفوسفات Phosphate يقلل مـــن معامـــل الاحتكاك بين السطوح ويحسن من كفاءة الدهن فى التزييت الرقيق .

**مستحلب دهن التزييت Lubricating Oil Emulsion :**

إن مستحلب قطرات الدهن فى الماء غالباً ما يستعمل تحت اسم دهـــن القطع Cutting Oil . يخدم هذا النوع من الدهن عدة أغراض حيث يقـــوم أولاً بتبريد آلة القطع إذ يمتص الحرارة الناتجة من التغيير الطـــارئ علـــى القطعة ومن احتكاك حافات القطع ، يؤدي كذلك إلى تزييت حلقة آلة القطـــع وسطح العينة المعرض للضغط العالي . ويقوم المستحلب أيضاً بتنظيف العينة بإزالة الحبيبات الدقيقة الناتجة من عملية القطع.

إن حرارة الدهن النوعية رديئة (قليلة) ولكنه يعتبر من المواد الجيـــدة للتزييت ، بينما يعتبر الماء غير صالح للتزييت ولكن حرارته النوعية عاليـــة وملائمة ، ولذلك فخليط الماء والدهن بمقدار 5 إلى 45% من الدهن يحتـــوى على المواصفات الجيدة لكل من السائلين .

ودهن القطع الجيد ذو فوائد عديدة فإنه يزيد من دقة وانتظـــام القطـــع ويساعد على تقليل الكلفة باستعمال السرعة العالية أثناء القطع والحفاظ علـــى

جودة الآلة القاطعة وتقليل استهلاك الطاقة الكهربائية وعدد البضاعة المرفوضة Rejects . كما يجب عدم استعمال الدهن المحسن المضيفات الكبريتية فى هذه الحالة إذ أنه يغير من لون النحاس الأصفر .

يحضر عادة دهن القطع أو مستحلب القطع Cutting Emulsion بتخفيف ما يسمى بالدهن الذائب Soluble Oil إلى الحد المطلوب بإضافة الماء . إن الدهن الذائب لا يذوب حقيقة فى الماء ولكنه يكون على شكل قطرات صغيرة عالقة فى الماء ومكونة مستحلب ثابت ويحضر الدهن الذائب عادة بإذابة 8 جرام من حامض الاوليك Oleic acid فى 88 جراماً من الداهن المختار ومن ثم إضافة 4 جرامات من تراى اثينول أمين ومزيج الخليط جيداً . يضاف حامس الاوليك إلى الدهن قطرة بعد قطرة حتى يصبح السائل صافياً وقطرتين أخيرتين عند الانتهاء من إضافة كل الحامض .

## الشحم والجل (Greases and Gels) :

الشحوم هى عبارة عن دهونات صلبة تستعمل لأغراض التزييت فى الأماكن التى يصعب عندها استعمال دهونات التزييت العادية ذات الميوعة العالية ، كما أنها تحافظ على عدم تلوث السطح المعدني بالأوساخ أو الماء . أن هيكل ومواصفات الشحوم يشير إلى أنها من النوع الغروي المدعو جل Gel . والجل عبارة عن مادة شبة صلبة ناتجة عن تخثر Coagulation محاليل غروانية Colloid of solutions واحد علامات تكون الجل هو عدم حركة جزء أو كل السائل الأساسي وظاهرة اختفاء السائل واضحة فى تخثر الجلاتين Setting Jell فالمحلول المتكون من 2% بالوزن من الجلاتين و98% بالوزن من الماء يكون مادة صلبة رخوة Soft solid .

ومثال آخر على هذه الظاهرة هو الوقود الصلب المسمى بـالحرارة المعلبة canned heat وهذا الوقود الجلاتيني الصلب يحضر بمزج 95 مـن الاثينول مع 5 مل من محلول خلات الكالسيوم المشبعة بالماء . وفـي هـذا المحلول تكون نسبة المواد الصلبة قليلة جداً كما هو الحـال Jelly fish – الجلاتين الحى ، والذي يحتوى على 98% من الماء . ويتـألف الجـل مـن مجموعة كبيرة من الألياف المتشعبة ، والمترابطة وتكون فروعها من الألياف الغروانية Colloidal fibre .

تتكون هـذه الأليـاف خـلال عمليـة التخثـر بواسـطة البلمـرة Polymerization أو تجمع الحبيبات الغرويـة . وينحصـر السـائل فـي الفراغات الشعرية كما هو الحال فى الأسفنج ، وقسم من السائل يكون علـى شكل طبقات مبتزة Adsorbed layer حول الشعيرات الدقيقة Fibril .

## شحم صابون الكلس (Lime soap Grease) :

إن شحوم صابون الكلس أو صابون الكالسـيوم مـن أكثـر أنـواع الشحومات استعمالاً نظراً لقلة كلفة إنتاجها ولعـدم إزاحتهـا بسـهولة عنـد تعرضها للماء ، لذا فإنها ملائمة لتزييت المضخات المائية ، التراكتـورات ، الدواسات المزنجرة caterpillar treads الخ .

تنتج هذه الشحوم بأنواع عديدة تتراوح من المعجون المائع أو الشـبه الصلب إلى الصلب الناعم أو الخشن وحسب كمية صابون الكلس التى تتراوح من 10 إلى 30 بالمائة . إن ارتفاع درجة الحرارة فوق 65°م يؤدي إلى تفكك وتحلل شحم صابون الكلس نظراً لفقدان الماء المتحد ومن الأجزاء المقومـة لصناعة شحم صابون الكلس هى الجير المطفـأ Slaked lime الشـحوم ، ودهن التزييت .

يتم تصنيع شحم صابون الكلس ابتداء بتحضير صابون الكلس ، حيث يمزج الشحم المنصهر melted fat وقسم من الدهن مع الجير المطفأ في داخل قدر الضغط Pressure kettle المغلوق ويتم تفاعل الجليسريد Glyceride مع هيدروكسيد الكالسيوم بدرجة حرارة تقارب 150°م .

$$\begin{array}{l} CH_2-O-\overset{O}{\overset{||}{C}}-R \\ | \\ 2\ CH-O-\overset{O}{\overset{||}{C}}-R \\ | \\ CH_2-O-\overset{O}{\overset{||}{C}}-R \end{array} + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\ \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + 3\ Ca(O-\overset{O}{\overset{||}{C}}-R)_2$$

شحم　　جير مطفأ　　جليسرول　　صابون الكلس

إن مكونات الصابون المضبوطة تعتمد على طبيعة R (أى أنها تعتمد على نوعية الشحم المستعمل) .وبعد أن تكتمل عملية الصوبنة ، يدفع المنتج بواسطة ضغط بخار الماء إلى قدر المزج . وفى هذه المرحلة يضاف دهن التزييت بالنسب المرغوب فيها . ويعد أن تنخفض درجة حرارة القدر إلى ما يقارب 105°م ، يضاف الماء اللازم لتثبيت الشحم ويمزج مزجاً جيداً لإعطاء منتوج متجانس . ومن ثم يضخ الشحم بحالته السائلة هذه خلال مصفاة Strainer إلى أوعية أو براميل التعبئة .

**شحوم صابون الصوديوم :**

يفضل استعمال شحوم صابون الصوديوم على شحوم صابون الكالسيوم فى درجات الحرارة العالية نظراً لارتفاع درجة انصهار هذا النوع من الشحوم بسبب تركيبه الليفي . ونظراً لذوبان شحوم الصوديوم فى الماء ،

لا يصلح استعمال هذا النوع من الشحوم فى الأماكن المتعرضة للمـــاء . أن شحوم أساس الصوديوم تحتوى على ما يقارب 10 إلى 20 بالمائة صـــابون وأن ماء التميع water of hydration يوجد بكميـــات قليلـــة فـــى شـــحوم الصوديوم رغم عدم إضافة الماء فى إنتاج هذا النوع من الشحوم وكما هـــى الحال فى صناعة شحوم أساس الكالسيوم .

إن صناعة شحم صابون الصوديوم أبسط بكثير من صـــناعة شـــحم صابون الكالسيوم حيث تكتمل عملية الصوبنة فى قدر الشـــحم بعـــد إضـــافة هيدروكسيد الصوديوم إلى الشحم ومزج الخليط بصورة جيدة بدرجة حـــرارة 140°م حتى يصل التفاعل إلى درجة الكمال . ومن ثم يضاف دهن التزييـــت إلى الصابون الحار ويمزج بصورة جيدة ويعبأ المنتوج النهائي بشكله الشـــبه صلب فى أوعية خاصة لأغراض التسويق .

## شحوم أساس الالمنيوم :

إن شحوم أساس الالمنيوم تشبه إلى حد كبير شحوم أساس الكالســـيوم والصوديوم إلا أنها أكثر وضوحاً ومظهرها أكثر جاذبية ويزيد سعرها عـــادة عن سعر كل من شحوم أساس الكالسيوم والصوديوم . تحتوى هذه الشـــحوم على 5% من الدهن أكثر من معظـــم شـــحوم أســـاس الكالســـيوم المماثلـــة بالمواصفات وذلك نظراً لقلة نسبة الصابون فيها .

تعتبر هذه الشحوم صامدة للماء Water proof نســـبياً وذات نقطـــة تسييل dropping point تزيد قليلاً على شحوم الكالسيوم . تحضـــر هـــذه الشحوم باستعمال اســـتيرات الالمنيـــوم Aluminum stearate أو خلـــيط الصابون الناتج من تفاعل سلفات الالمنيوم مع صابون الصوديوم وفى حالـــة

استعمال صابون الالمنيوم ، تكون البلورات صغيرة جداً ويصعب تحليلها بواسطة الميكروسكوب .

وتشير الدراسات إلى أن شحم ستيارات الالمنيوم عبارة عن جلاتين شبه ثابت بدرجات الحرارة الاعتيادية ويتحول تدريجياً إلى معجون بمرور الوقت . كما أن معدل تغيير تركيب الشحم يتزايد بمقدار قوة الفصل المسلطة على الشحمن shear force . أن شحم أساس الالمنيوم الناعم والمشابه للزبد فى خواصه الفيزيائية يتحول إلى منتج يشبه المطاط بدرجات الحرارة البالغة 93.3°م وعند تبريد تلك الحرارة وبمعدل عال إلى درجة حرارة الغرفة يصبح خشناً ، صلباً وغير صالح للتزييت ولهذا السبب يحدد استعمال هذا النوع من الشحوم لدرجات الحرارة المنخفضة .

**<u>صابون الليثيوم (Lithium-soap Gels) :</u>**

إن تفتت صابون الليثيوم فى الدهن ذو فائدة كبيرة نظراً لثباتية هذا النوع من الشحوم فى درجات الحرارة العالية ورغم وجود الماء . وبسبب انخفاض درجة حرارة الطائرات إلى ما يقارب -55°م فى الارتفاعات الشاهقة ، فمن الضروري استعمال الشحوم الملائمة لاشتغال أجهزة السيطرة فى مثل هذه الظروف .

أن شحوم أساس الليثيوم المصنعة بصورة جيدة لا تصلح لمثل هذا الاستعمال فقط وإنما تكون ذات درجة انصهار تزيد على 148.8° م ، إضافة إلى كونها صامدة للماء Water Proof . ويكون هذا النوع من الشحوم ذا ثباتية ميكانيكية عالية High mechanical stability ، ولا يتأكسد بسرعة ويحافظ على خواصه عند الخزن لفترة طويلة لذا يعتبر شحم أساس الليثيوم

من الشحوم الصالحة للأغراض كافة . ونظراً للكلفة العالية ، يحدد استعمال هذا النوع من الشحم من الضروري القاسية فقط .

تحضر شحوم الليثيوم عادة من نوعية جيدة من ستياريت الليثيوم وبعد تسخين الخليط العالق البارد إلى درجة حرارة تزيد على درجة حرارة الذوبان الكاملة والبالغة حوالي 200°م تكون بلورات الصابون الناتجة أثناء التبريد أصغر بكثير من بلورات ستياريت الصوديوم Sodium stearate .

**<u>شحوم أساس الباريوم (Barium base Lubricating greases) :</u>**

تتميز شحوم أساس الباريوم بما يلى :

1- مقاومتها العالية للإزاحة من نقاط الارتكاز بواسطة الماء

2- درجة الانصهار العالية

3- قوة الالتصاق والاتحاد الجيد

4- مقاومة التغيير فى الخواص الفيزيائية نتيجة تعرض الشحم لقوى القطع أثناء الاستعمال .

أن خواص شحم أساس الباريوم الجيدة والمتعددة أدت إلى استعمال كشحم متعدد الأغراض Multipurpose grease فى السيارات والمعدات الحقلية وعدة تطبيقات صناعية أخرى .

**<u>شحم صابون القلفونية Rosin soap Grease :</u>**

يستخدم فى هذا النوع من الشحم دهن القلفونية ، والذي يحتوى على عدة حوامض قابلة للصوبنة ، مثل حامض الابياتيك abietic acid بدل الحوامض الشحمية أو الشحم . يذاب دهن القلفونية فى دهن التزييت ويتفاعل

بدرجات حرارة منخفضة مقاربة إلى 58ºم مع محلول عــالق slurry مــن الجير المطفأ ومستحلب الدهن والماء .

أن منتج الشحم والمسمي عادة بالشحم البارد يستعمل بصورة رئيســية كشحم المحور axle grease فى العربات الحقلية والمكــائن ذات الســرعة البطيئة . ويعتبر هذا الشحم من أرخص أنواع الشحوم.

ومن الممكن تحسين خواص الشحوم الموضحة أعلاه بإضافة بعــض المحسنات . وقد تشمل هذه المحسنات ما يلي:

1- بعض أنواع الصابون

2- بعض أنواع الأحماض الدهنية الخاصة

3- أملاح محسنة للتركيب

4- عوامل مثبة

5- مكثفات غير عضوية

6- مواد تزييت صلبة .

تزيد هذه المضيفات من مدى الاستفادة من المنتج . فمــثلاً مضــيف بثالات النحاس copper phthalate يقلل من استجابة الشــحوم للتأكســد . وشحم من هذا النوع يحافظ على تماسكه consistency إلى درجة حــرارة 150ºم . وعند زيادة درجة الحرارة فوق هذه النقطة إلى 225ºم يتولد تماسكاً أكثر .

من بين المكثفات المتداولة السيليكا وأسود الاستيلين والطين المحسن . وفى حالة استعمال مكثفات الطين ، يستفاد من التبادل الأيوني حيث يحل محل كاتيون الصوديوم Sodium Cation الأمين الثلاثي أو كاتيون ثلاثي . لذلك تغطي جزيئات الطين الغروانية بطبقة من الجذور الهيدروكربونيــة والتــى تساعد على تماسك مكونات الشحم الدهنية .

## الأسئلة

1- عرف معامل الاحتكاك .

2- أشرح عمل المادة المزيتة .

3- هل تمنع المادة المزيتة من حدوث البري ؟

4- ما هى فوائد استعمال دهن التزييت فى السيارات والباصات ؟

5- ما هو البترول الخام المختزل ؟

6- ما هو الدور الذي يلعبه الفينول فى صناعة دهن التزييت ؟

7- ما هو الرافينات Raffinate ؟

8- أذكر أسماء أربعة مذيبات لاستخلاص المــواد الاســفلتية أو المركبــات العطرية .

9- أذكر الخطوات اللازمة لتحضير الدهن الخالي من الشــمع مــن المنــتج المنقى بالإذابة Raffinate .

10- أكتب الصيغ الكيميائية لثلاث من مذيبات الشمع .

11- ما هى الفائدة المتوخاة من المعاملة بالهيدروجين ؟

12- عرف ما يلي : اللزوجة المطلقة ، أس . يــو . اس ، سنتيســتوك ، ومعامل اللزوجة .

13- أذكر فحوصات السيطرة التى تجرى على دهونات التزييت .

14- ما هو الفرق بين التزييت المائعي والتزييت الرقيق .

15- أذكر الغرض من إضافة المواد التالية للدهن .

$RC_6H_{11}(CH_2)_{21}CH_3 . (R-C_6H_4-SO_3)_2M,$

$R_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NR_2$

16- ما هو الدهن القابل للزوبان Soluble Oil ؟

17- عرف الجل الثكسوتروبي ؟

18- ما هو نوع الدهن المفضل استعماله فى المعدات التالية :

- التراكتورات المزنجرة .
- الاسطوانات الدوارة فى الأفران المجففة .
- المسننات البطيئة الحركة وذات الضغط العالي .

19- وضح التركيب العام لمواد التزييت التالية :

بولي استر ، بولي كليكول ، مائع سليكون .

20- أذكر خاصية جيدة لكل من المزيتات فى السؤال (19) .

21- ما هى المواد الممكن استعمالها لأغراض التزييت الجاف الدائمي .

22- إذا كانت درجة لزوجة أحد الدهونات تساوي لزوجة كل من الدهونات النافيثينة والبرافينية القياسية بدرجة حرارة 210 ف ودرجات اللزوجة بدرجة حرارة 100 ف هى 320 اس ، يو ، اس 430 اس ، يو ، اس 260 ، اس ، يو ، اس على التوالي .

23- ما هو معامل اللزوجة الدهن ؟

# الباب السادس

# صناعة الصابون



# الباب السادس

# صناعة الصابون

## مقدمة :

يحضر الصابون من خلال عملية التصبن للأحماض الدهنية أو جلسريدات الأحماض الدهنية . فكما هو معلوم فإن الدهون والزيوت حيوانية كانت أو نباتية فهي عبارة عن خليط من ثلاثي وثنائي وأحادي جلسريدات الأحماض الدهنية المختلفة بجانب نسبة من الحامض الدهني وبتصبن هذه المركبات ينتج الصابون .

$$\left(\begin{array}{cccc} CH_2OCOR & CH_2OCOR & CH_2OH & \\ | & | & | & \\ CHOCOR & CH\text{-}OH & CHOCOR & \text{and/or } RCOOH \\ | & | & | & \\ CH_2OCOR & CH_2OCOR & CH_2OH & \end{array}\right) + NaOH$$

(ثلاثى) (ثنائى) (أحادي) حامض دهنى

جلسريد

$$\longrightarrow \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CH\text{-}OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + RCOO^- Na^+ + H_2O$$

الجليسرين الصابون الماء

والدهون الطبيعية كمصدر للصابون تعرف على أنها استرات للأحماض الدهنية المختلفة مع الجليسرول . فالدهون الحيوانية عبارة عن

جلسريدات حمض الاستيريك $C_{18}H_{36}O_2$ والبلمتيـــك $C_{16}H_{32}O_2$ والاوليـــك $C_{18}H_{34}O_2$ . والزيوت والشحوم النباتية مثل زيت النخيل وزيت جوز الهنـــد عبارة عن جلســـريدات حمـــض الكبرليـــك $C_8H_{16}O_2$ وحمـــض اللوريـــك $C_{12}H_{24}O_2$ وحمض الميرستيك $C_{14}H_{28}O_2$ مع حمض البلمتيك والاوليك .

ويوجد العديد من الأحماض الدهنيـــة الأخـــرى مثـــل الاراشـــيديك $C_{20}H_{40}O_2$ واللجنوسيريك $C_{24}H_{48}O_2$ وشائعة الوجود فى الزيوت والدهون ولكن بنسب بسيطة . ونظراً لتنوع الأحماض الدهنية واحتمـــالات التباديـــل والتوافيق فى ترتيبها داخل جزئي الجلسريد فإنه يوجد عدد كبير من الزيوت والدهون .

وتعتمد خواص الصابون إلى حد كبير على نوع الدهن المستخدم فـــى صناعته . فالدهون التى تحتوى على نسبة مرتفعة مـــن حمـــض اللوريـــك والميرستيك تعطى صابون سريع الذوبان فى الماء البارد وفير الرغـــوة ولا يترسب . والصابون المصنوع من زيت الزيتون وزيت القطن وزيت الصويا وزيت الذرة والتى تحتوى على نسبة مرتفعة من الأحمـــاض الدهنيـــة غيـــر المشبعة يذوب فى الماء البارد .

والصابون المصنوع من زيت النخيل . والشحوم الحيوانية الأخـــرى والتى تحتوى على نسبة مرتفعة من الأحماض الدهنية ذات السلاسل الكربونية الطويلة والغير مشبعة يكون أكثر تنظيفاً عند درجات حرارة مرتفعة أكبر من 80°م . ومن أكثر القواعد استخداماً لإنتاج الصابون هيدروكسيد الصـــوديوم (NaOH) ويستخدم (البوتاس) هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) فـــى إنتـــاج أنواع من الصابون يستخدم فى الماء العسر . ولا تستخدم كربونات الصوديوم لتقوم بعملية تصبن الدهون وقد تستخدم فى عملية تصبن الأحماض الدهنية أو كمادة مائية عند تحضير صابون الغسيل . والمادة القاعدية المســـتخدمة فـــى

صناعة الصابون يجب أن تكون خالية من أيونات الحديد والعناصـــر الثقيلـــة الأخرى والتى قد تحدث تغيراً فى اللون وتقلل من مقاومة الصابون للتأكســـد والتفتت .

**خطوات صناعة الصابون**

**وتمر صناعة الصابون بخطوتين أساسيتين هما:**

**أولاً : التحلل المائي للشحوم :**

ويقصد بالتحلل المائي للشحوم تفكك الجلسريدات إلى أحماض دهنيـــة وجلسرول باستخدام الماء . ولكون الماء لا يختلط بالزيـــت والـــدهون عنـــد درجات الحرارة العادية فلابد من رفع درجة الحـــرارة إلـــى حـــوالي 200-300°م . ويفيد استخدام مادة حافزة فى الإسراع من هذا التفاعل .

أ- **طريقة الأتوكليف :**

وفيها يتم تسخين خليط من الدهون والماء والعامل الحفاز فـــى إنـــاء مغلق عند درجة حرارة 140-180°م وتستمر عملية التســـخين مـــن 5-10 ساعات حيث يتحلل من 85-90% بعدها ينقل الخليط إلى تنكات حتى ينفصل إلى طبقتين . الطبقة العليا عبارة عن الحامض الدهني وبعض مـــن الـــدهون الغير متحللة والطبقة السفلى عبارة عن الجيسرول ذائب فى الماء . العامـــل الحفاز المستخدمة فى هذه الطريقة هو أكسيد الزنك أو أكسيد الماغنســـيوم أو الكالسيوم .

ب- **الطريقة المستمرة :**

وفيها يتم دفع الدهون من أسفل مفاعل مصنوع من الفولاذ الغير قابل للصدأ ويدفع الماء من أعلى المفاعل . وترفـــع درجـــة الحـــرارة بالتبـــادل

الحراري فيحدث التحلل المائي للدهون ويجمع الجليسرين من أسفل المفاعل بطريقة مستمرة .

ج- **طريقة توتشل :**

وفيها يتم تفاعل الدهن مع 1-5% حمض الكبريتيك عند درجة 100°م وضغط 1 جو ولمدة 10-40 ساعة فى وجود سلفونات البنزين أو النفثالين مع حمض الاوليك أو الاستيريك كعامل حفاز .

**فصل الجليسرين :**

ويتم فصل الجليسرين من المحلول المائي المتخلف من صناعة الصابون بإتباع الخطوات الآتية :

1- ترسيب أى صابون ذائب بتحويله إلى ملح الومنيوم غير ذائب يتفاعل مع الزيادة مع هيدروكسيد الصوديوم مكوناً راسب من هيدروكسيد الالومنيوم .
2- التخلص من هيدروكسيد الصوديوم الزائدة بإضافة حامض مناسب .
3- ترشيح الناتج تحت ضغط للتخلص من الشوائب الصلبة .
4- تبخير الرشيح لحوالي 80% جليسرين من أجل التركيز وترسيب الأملاح الذائبة .
5- إزالة اللون والتنقية بالتبادل الأيوني .

**ثانياً : معادلة الأحماض الدهنية :**

ولتحضير الصابون تضاف المادة القاعدية فى محلولها المائي إلى المادة الدهنية أو الحامض الدهني الناتج من أولاً وترفع درجة الحرارة مع

التقليب حتى الحصول على عجينة متماسكة ويكون المحلول المائي لا يتعكـر بالتبريد بعدها يوقف التفاعل ويبرد المزيج وتضاف كمية معلومة مـن ملـح الطعام فى محلول مائي ويستمر التسخين لفترة صغيرة . وبإضافة ملح الطعام ينفصل المزيج إلى طبقة عليا عبارة عن كتلة الصابون وهى الأقـل كثافـة وطبقة سفلى عبارة عن محلول مائي للجليسرين مع بعض الشوائب والأملاح. يقشط الصابون ويغسل بإمرار تيار من بخار الماء للتخلص من الجليسـرين والشوائب الأخرى ثم يعامل الناتج حسب نوعية الصابون المطلوب .

وتعتمد فكرة التنظيف للصابون على خفض التوتر السطحي للماء من خلال جزئيه الذي يحتوى على رأس مستقطبة محبة للماء وزيل من سلسـلة هيدروكربونية غير مستقطبة كارهة للماء . فعند إذابة الصابون فـى المـاء تنتشر جزيئاته ومع زيادة التركيز تكون جزيئات الصابون ما يشبه الـدوائر الصغيرة بأن تصف الجزيئات بحيث تكون أطرافها الغير محبة للماء الـداخل ورؤوسها المحبة للماء للخارج .

وعند وجود الأوساخ لا تـذوب فـى المـاء مثـل المـواد الدهنيـة والهيدروكربونية فإنها تدخل فى هذه الدوائر وتصبح ذائبة فى الماء . ويسهل خفض الصابون للتوتر السطحي للماء عملية اختراق وتخلل أليـاف النسـيج المغسول وتعمل الحركة الميكانيكية والتقليب على سرعة وتسـهيل تجزئيـه الأوساخ وفصلها عن النسيج . وعند استخدام ماء عسر يحتوى على أيونـات الكالسيوم والماغنسيوم يكون الصابون أملاح غير ذائبة معهم ترنو إلى السطح وتلتصق بجدار إناء الغسيل ونحتاج عندئذ إلى كميات إضافية من الصـابون لمعادلة هذه الأملاح المسببة لعسر الماء .

## طرق تصنيع الصابون :

### أ- الطريقة الباردة :

وتستخدم هذه الطريقة للدهون النقية حيث لا تتضمن غسيل للصابون للتخلص من الشوائب . وفيها يبقى كل الجلسرين المتحرر داخل عجينه الصابون وتستخدم هذه الطريقة مع الصابون المحضر من زيت جوز الهند وزيت النخيل . حيث تخلط الدهون مع محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم عند درجة حرارة أعلى من درجة إنصهار الدهون . ويراعي فيها استخدام كمية أقل من الكمية المحسوبة بواسطة قيمة التصبن لضمان عدم وجود زيادة من هيدروكسيد الصوديوم . وبمجرد الخلط والتقليب تتكون عجينة متجانسة تصب فوراً فى قوالب مبردة وعادة ما يصاحب عملية التصبن ارتفاع فى درجة الحرارة وتحفظ القوالب عند درجة 30°م . وعلى الرغم من أن عملية التصبن تستغرق ساعات قليلة ألا أن القوالب لابد أن تبقى عدة أيام لتجف وتتجمد .

وتنزع بعد ذلك جوانب القالب ثم يقطع الصابون باستخدام سلك معدني ومن مزايا هذه الطريقة رخص كلفة التجهيزات وسرعة عملية التصنيع وتوفير الطاقة . ولكون الجلسرين لا ينفصل من هذه الطريقة وهو ذو قيمة اقتصادية فإن كميات قليلة فقط من الصابون تحضر بهذه الطريقة ويمكن تتبع هذا التفاعل بتعيين كمية هيدروكسيد الصوديوم المتبقي من التفاعل . ويكون التفاعل أسرع فى حالة استخدام (البوتاس) هيدروكسيد البوتاسيوم .

الجدير بالذكر أن حوالي 15% من الدهون غير المتصبنه تبقى ذائبة فى الصابون وتكون عبارة عن أحادي وثنائي الجليسريد لأحماض دهنية صغيرة السلسلة الكربونية تقبل الذوبان فى الماء .

**ب- طريقة شبه الغليان :**

وفيها يتم تحضير الصابون بنفس الطريقة البـاردة غيـر أن درجـة تسخين الدهون ترتفع لتصل إلى 70-80°م وفى وجود كمية من القلفونيـة . وبمجرد إضافة هيدروكسيد الصوديوم يتم التقليب عند درجة لا تقل عن 70°م ويمكن معادلة ألا زيادة من هيدروكسيد الصوديوم بإضافة كمية محسوبة مـن أحماض دهنية .

ويضاف حوالي 0.05% كلوريد صوديوم أو بوتاسيوم لتقليل لزوجـة الصابون قبل صبه فى القوالب . ويمكن أيضاً إضافة المـواد المالئـة إلـى الصابون مثل كربونات الصوديوم وسليكات الصـوديوم لتقليـل الرغـوة . وبمجرد الحصول على عجينة متجانسة تترك العجينة لمدة ساعة عنـد نفس درجة الحرارة بعدها تقلب العجينة مرة أخرى وتصب فى القوالب .

**جـ- طريقة الغليان :**

وتختلف هذه الطريقة عن الطريقتين السابقتين فى أن الجليسرين يـتم فصله كمنتج ثانوي لذا أصبحت هذه الطريقة يحضر بها معظم أنواع الصابون وفىهذه الطريقة يتم إدخال الدهون إلى المفاعل مـع محلـول مخفـف مـن هيدروكسيد الصوديوم 7% بعدها يمرر تيار من البخار ثم يضـاف محلـول مركز من هيدروكسيد الصوديوم بالتدريج وحتى إنتهاء عملية التصـبن ثـم يضاف محول ملح الطعام ليساعد على فصل الصابون وطفوه على السطح .

**د- الطريقة المستمرة :**

وفيها يتم إدخال الدهون ومحلول 50% هيدروكسيد الصوديوم و20% كلوريد الصوديوم والماء إلى مفاعل سخن ويسحب بمضـخة إلـى مفاعـل مجاورة يعمل تحت ضغط وحتى تمام 98% من عملية التصبن .

وهذا التفاعل باعث للحرارة ودورة الحرارة هنا أنها تعمل على ذوبان الصابون فى محلول التصبن . وبعدها يسحب إلى مقلب بارد ويخفض الضغط لتفصل العجينة إلى الصابون والماء المحتوى على الجليسرين .

ويتم فصل الصابون وسحب الماء المحتوى على الجليسرين إلى وحدة فصل الجليسرين ويضخ الصابون ليغسل بغرض فصل الشوائب منه ويميز هذه الطريقة أنها تعمل بطريقة مستمرة أتوماتيكياً وينتج عنها صابون ذات مواصفات موحدة بعيداً عن الاختلافات التى قد تنشأ فى الطرق الأخرى . ويمكن فيها فصل الجليسرين من الصابون فضلاً عن أنها تصلح لجميع أنواع المواد الدهنية .

## أنواع الصابون :

### أ- صابون الحمام :

تستخدم الأنواع الجيدة فقط من الزيوت والشحوم لإنتاج صابون الحمام وينتج على صور وأشكال متعددة وبأسعار تتناسب مع جودتها ونوعية العطور المضافة إليها . ويراعى فيه أن لا تزيد نسبة المادة القاعدية عن 0.3% وألا تزيد نسبة الدهون عن 1% وألا تزيد نسبة ملح الطعام عن 0.1% لتجنب التهاب الجلد وتهيجه أو تفتت الصابون .

ويحضر من الصابون النقي بعد تجفيفه وتحويله إلى حبيبات أو رقائق ويضاف إليه الروائح والألوان ويمرر خلال عجانات للتأكد من تمام تجانسه ثم يسحب ليصب إلى قوالب تقطع إلى قطع وتغلف بعد تجفيفها فى أفران خاصة .

**ب- صابون الغسيل :**

ويستخدم فى المنازل للغسيل اليدوي للملابس وأواني الطهي وترتفــع فيه نسبة الأحماض الدهنية وتستخدم الأنواع الرئيسية من الدهون فى إنتاجه . وقد استبدل بالصابون السائل والمنظفات الصناعية وبودرة الصابون .

**جـ- بودرة الصابون :**

كانت تحضر سابقاً بطحن الجاف أو فرمه وتحضر الآن بدفع محلول الصابون تحت ضغط من خلال ثقب صغير داخل غرفة مسخنة فيتبخر الماء ويبقى الصابون على صورة بودرة ناعمة ويمكن التحكم فى درجة الرطوبــة وحجم الحبيبات بالتحكم فى درجة الحرارة وقطر الثقب الذي يندفع من خلاله محلول الصابون .

وبعد الحصول على بودرة الصابون تنقى بالنخل لاستبعاد الحبيبــات الكبيرة ويضاف القطر المناسب وتخلط بمواد مالئه مثل كربونات الصــوديوم بغرض خفض التكلفة . ويميز بودرة الصابون عن قطــع الصــابون زيــادة مساحة السطح لنفس الوزن مما يساعد على سرعة ذوبان الصابون وبالتــالي قدرته على التنظيف .

**د- رقائق الصابون :**

يحضر الصابون أولاً من الأنواع الجيدة من شحوم الحيوان ثم تصب عجينه الصابون على عجانه ذات خمسة درفيلات والتى تعمل على تجــانس الصابون وتحويله إلى شريحة رقيقة جافة تكسر إلى رقائق مربعة أو مستطيلة وتصلح الرقائق لغسيل الصوف والحرير والأنسجة المصنوعة مــن خيــوط

صناعية وبالمقارنة لصابون القطع فإن رقائق الصابون تعطى مساحة سطح أكبر لنفس الوزن وبالتالي تذوب أسرع .

**هـ- الصابون الطبي :**

يحضر من الأنواع الجيدة من صابون الحمام بعد إضافة مواد قاتلة للميكروبات والجراثيم بغرض وقاية الجلد وتطهيره أو علاج بعض العدوى الجلدية . ومن أشهر هذه الأنواع ذلك الصابون المضاف إليه 5% فينول أوكريزول ولكن بسبب الرائحة وتتفوق على الفينول فى قدرتها على قتل الميكروبات والجراثيم مثل البارامثوكسي فينول والباراكلوروميتازيلين والهكاكلوروفين وعلى الرغم من أن الصابون يقلل من قدرة هذه المواد على قتل الميكروبات إلا أن نسبة 2% فقط من إحدها يكفى لتطهير الجلد . وتوجد بعض المواد الأخرى التى لها تأثير علاجي ويمكن إضافتها إلى الصابون مثل حمض البكريك وزيت اللوز وحمض السلسليك .

**المنظفات الصناعية Detergents :**

بعد ازدياد الطلب على الصابون وعدم كفاية الموارد الطبيعية من الشحوم الحيوانية والنباتية لمتطلبات هذه الصناعة والصناعات الأخرى . وبالإضافة إلى ضعف كفاءة الصابون وترسبه فى المحاليل الحمضية والماء العسر وعجزه فى إزالة بعض الملوثات . فقد أصبح من الضروري استحداث مواد تنظيف أخرى تحل محل الصابون وتعمل على تسهيل اختراق الماء وتغلغله داخل الأوساخ وتطويقها وحملها بعيداً عن السطوح المتسخة إلى الوسط المائي وبقائها هناك . وكان أول إنتاج لمنظف صناعي فى عام 1932م .

وتتكون المنظفات من خلطة كبيرة مـن مـواد مختلفـة عـن تلـك المستخدمة فى صناعة الصابون ولكل مادة دور فى عملية التنظيف .

**1- المواد الخافضة للتوتر السطحي للماء (Surfactants) :**

وهى تشبه جزئي الصابون فى كونها تتكون من طرف غير مستقطب من سلسلة هيدروكربونية قد يكون حلقة البنزين جزء منها وعادة ما تحتـوى على 8-10 ذرة كربون ، أما طرفها المستقطب المحب للماء فيكون واحد مما يأتي :

أ- أنيوني Anionic مثل السلفونات $SO_3^-$ والكبريتات $SO_4^-$ .

ب- كاتيوني Cationic مثل الأمينات $N^+(CH_3)_3$ .

ج- ثنـائي التـأين Zwitterionic مثـل الأحمـاض الأمينيـة $(CH_3)_2N^+---COO^-$ .

د- شبه مستقطب Semipolar مثل أكسيد الأمين $O \leftarrow N(CH_3)_3$ .

ه- لا أيـوني Non-ionic مثـل الكحـولات الاثيريـة العاليـة $CH_2(CH_2)_n(OH)$-O- .

ومن أكثر خافضات التوتر السطحي استخداماً فى خلطات المنظفـات الصناعية ذلك المخفض الأيوني (سلفونات الكيل البنزين) Alkyl Benzene Sulfonat او (ABS) ويتم تحضير من سلفنة الكيلات البنـزين باسـتخدام حمض الكبريتيك المركز ومعالجة الناتج بهيدروكسيد الصوديوم .

## 2- المنشطات Builders :

وتعمل على رفع كفاءة المادة الخافضة للتوتر السطحي . من أمثلتها الثلاثي متعدد فوسفات الصوديوم Sodium Tri Poly Phosphate أو (STPP) وصيغته الكيميائية $Na_5P_3O_{10}$ ورمزه الكيميائي .

```
        O           O     O
        |           ||    |
  O ══ P ── O ── P ── OP ══ O    Na5 +
        |     |     |
        O     O     O
```

ومن أهم وظائف المنشطات حجز أيونات العسرة ($Mg^{+2}$, $Ca^{2+}$) وبذلك تفسح المجال للمادة الخافضة للتوتر السطحي للقيام بعملية التنظيف . هذا بجانب دورها فى منع عودة الأوساخ إلى النسيج وجعل وسط الغسيل قاعدياً مما ينشط من عملية التنظيف . ويعتبر اختيار المنشط الفوسفاتي المناسب العامل الأول المسؤول عن نجاح المنظف الصناعي .

## 3- منظمات الرغوة Suds Regulators:

وتعمل أحياناً على تثبيت الرغوة Suds stabilizers أو حجب الرغوة Suds surpressors وليس لها تركيب كيميائي مشترك ويعتمد اختيارها على طبيعة المادة الخافضة للتوتر السطحي . ومن أمثلة مثبتات الرغوة اميدات حامض اللوريك مع سلفونات الكيل بنزين ومن أمثلة محجبات الرغوة الأحماض الدهنية ذات السلاسل الطويلة مع مخفضات التوتر السطحي اللاأيونية .

## 4- الإضافات Additives :

وتعمل الإضافات على اختلاف أنواعها على إضافة صفات مرغوبة أو تحسين صفات موجودة لأغراض المنافسة فى الأسواق . ومن أمثلة الإضافات:

أ- **سليكات الصوديوم :**

وتعمل على منع تآكل الأسطح المعدنية ولها فعل تنشيطي .

ب- **كاربوكسي مثيل سليلوز :**

ويعمل على منع إعادة التصاق الأوساخ بالنسيج .

ج- **صبغات باعثة للاشعاع :**

وتعمل على زيادة بريق الألوان .

د- **ألوان وروائح :**

وتعمل على تحسين الشكل والرائحة لجذب المشترى.

# الأسئلة

1- أشرح بالمعادلات تفاعل تحضير الصابون ؟

2- تمر صناعة الصابون بخطوتين أساسيتين فأذكرهما مع الشرح والتحليل.

3- تكلم عن خطوات فصل الجلسرين .

4- أشرح بالتفصيل كيف يمكن معادلة الأحماض الدهنية .

5- وضح بالشرح طرق تصنيع الصابون .

6- أذكر الأنواع المختلفة للصابون .

# الباب السابع
# صناعة الحديد والصلب



# الباب السابع

# صناعة الحديد والصلب

# Iron and Steel Manufacture

ومن خواص الحديد النقي أنه قابل للطرق والسحب ، كما من خواصه المهمة أنه قابل لاكتساب المغناطيسية فى الدرجات العاديـة ولكـن يصـعب مغنطته عندما يكون ساخناً ، وعند درجة حرارة 790 مئوية يفقد مغناطيسيته.

ينصهر الحديد النقي عند درجة حرارة 1535 مئوية ويغلي عند درجة حرارة 2750 مئوية ، والكثافة النوعية للحديد النقي 7.86 جم/سم$^3$ . والوزن الذري للحديد 55.847 .

يوجد فلز الحديد فى ثلاث أشكال مختلفة وهى كالآتي :

ألفا – حديد ، جاما – حديد ، دلتا – حديد .

كيميائياً يعبر الحديد نشطاً جداً حيث يتحد مع الهالوجينات مثل الكلور والفلور والبروم واليود كما أنه يتحد مع الكبريـت والفوسـفور والكربـون والسيليكون . كما يحل الحديد محل هيدروجين معظم الأحماض المختلفة . كما يحترق الحديد فى الأكسجين مكوناً $Fe_3O_4$ .

## خامات الحديد :

ولأن الحديد مثله مثل باقي العناصر الفلزية فإنه لا يوجد فـى حالتـه العنصرية ومن أهم الخامات الطبيعية للحديد هى :

**1- الهيماتيت (Haematite) أو أكسيد الحديد الأحمر $Fe_2O_3$ :**

ويحتوى على نسبة 30%-60% من الحديد كما يحتوى خام الهيماتيت على نسبة عالية من السيليكا التى تعمل على خفض جودة الخام .

**2- الماجنتيت (Magnetite) :**

أو أكسيد الحديد المغناطيسي $Fe_3O_4$ وهو ما يطلق عليه أكسيد الحديد الأسود ويحتوى على نسبة من 45% إلى 70% من الحديد وله خاصية جذب برادة الحديد .

**3- الليمونيت (Limonite) :**

أو أكسيد الحديد المائي $2Fe_2O_3.3H_2O$ ولونه أصفر بني ويحتوى على نسبة 18% - 50% من الحديد وغالباً ما يوجد مختلطاً بالمنجنيز .

**4- السيدريت (Sidrite) :**

أو كربونات الحديدوز ويحتوى على 20%-40% من الحديد .

**5- بيريت الحديد (Pyrite) :**

أو كبريتيد الحديد $FeS_2$ ولونه أصفر باهت لاحتوائه على نسبة كبيرة من الكبريت .

ومن أهم الخامات المستخدمة فى صناعة الحديد هى الهيماتيت والماجنتيت على الرغم من وجود بعض الشوائب فى هذه الخامات مثل السيليكا ($SiO_2$) والفوسفور والكربون والمنجنيز والكبريت .

## تجهيز خامات الحديد :

### (1) إعداد الخام لتحسين خواصه الفيزيقية والميكانيكية :

#### أ- عمليات التجنيس Homogenization :

والمقصود هنا بعمليات التجانس ، كل عمليات مزج وخلط للخامات المختلفة بغرض الإقلال من التفاوت فى خواصها وبهذا المفهوم البسيط ، نلحظ أن هذه العملية تتكرر مع تعدد مراحل معالجة الخامات ، فتتم فى أحواض خامات التصدير بالمناجم ، وفى خلال عمليات نقل الخامات من المناجم إلى الكسارات ثم إلى المصانع ، وكما تجرى خلال عمليات التكسير والتشوين بالمناجم أو المصانع ، وتتم عملية التجنيس ، التى تتم فى أحواض تشوين الخامات بالمصانع أهم هذه جميعاً ، حيث تؤدي طبقاً لنظام محدد ودقيق .

#### ب- عمليات التكسير Crushing :

وهذه العملية تجرى على الخام بعد استخراجه بصفة عامة ، ذلك أن أحجام الخام الناتج ، تكون فى العادة كبيرة لا تناسب عمليات الصهر ، وعليه تجرى عملية التكسير هذه بهدف الوصول إلى الحجم الملائم ، هذا إذا كانت الخامات المتعامل معها متناسقة التركيب ، أو غنية بالمعدن .

#### جـ- عمليات الطحن Grinding :

لقد أوضحت الأبحاث العلمية أن هناك حجماً أمثل لحبيبات الخام ، يؤثر تأثيراً مباشراً على جودة الخليط الصناعي المنتج وخواصه ، ولذلك فمن اللازم أن تجرى عمليات طحن لهذه الخامات ، بهدف الحصول منها على هذه

الأحجام . وبالإضافة إلى ذلك ، فإن غالبية عمليات تركيز الخام التى تعتمـد أساساً على فصل الشوائب فيه مثل الفصل المغناطيسي .

وعمليات التعويم وغيرها ، تتطلب فى بعض الأحيان أحجاماً غاية فى الدقة ، حتى يمكن الاستفادة من التفاوت فى الخواص الفيزيقيـة كـالوزن ، والمغنطة ، والذوبان ، إلخ فى عمليات الفصل بين المعدن والشـوائب ممـا يستلزم طحنها طحناً دقيقاً .

## د- عمليات تجميع النواعم :

تنتج عن عمليات طحن الخام أو عمليات التركيز ، كذلك تتولد عـن عمليات تنظيف غازات الأفران العالية ، كميات هائلة من الخام الناعم ، الذي لا يمكن استخدامه فى الأفران العالية مباشـرة ، ولكـن لا يمكـن إهمالهـا اقتصادياً ، ولذلك تخضع هذه الأحجام للمعالجة ، بغـرض ربـط وتجميـع حبيباتها فى أحجام أكبر تكون متماسكة ومتجانسة ، ولها الخـواص اللازمـة للخامات المشحونة بالافران العالية .

وتجميع هذه الخامات الناعمة وربطها بعضها ببعض ، أما أن يكـون نتيجة إضافة مواد رابطة ، دون أن تتعرض الخامات الناعمة ذاتها للإنصهار ، وإما أن تنصهر هذه جزئياً بالحرارة ، فتترابط معاً نتيجة ذلك ، دون إضافة لمواد رابطة . ومن النوع الأول طرق التطويب ، والتكـوير ، والتحبيـب . ومن طرق النوع الثاني عمليات التلبيد .

## (2) إعداد الخام لتحسين خواصه الكيميائية :

### أ- التصنيف :

وتعتمد هذه الطريقة على اختلاف الكثافة ، والحجم ، والشكل لحبيبات المواد المطلوب تركيزها ، بمعنى استغلال كل المؤثرات التى تؤثر فى مسار هذه الحبيبات فى وسط سائل . وتجرى هذه العمليات بضغط السائل خلال طبقة من الخام ، ثم يسحب السائل بعذ ذلك لتعود مكونات الطبقة إلى السكون مرة أخرى ، وهكذا فعند اندفاع السائل تسبح مكونات طبقة الخام فى حمام مغلق ، بحيث ترتفع المكونات الثقيلة بقدر محدود ، أما الشوائب الخفيفة ، فترتفع مسافة أكبر ، ثم يسحب السائل ، فيحدث تدرج للحبيبات المكونة للطبقة حسب أوزانها ، أما الشوائب الخفيفة ، وخاصة المواد الطينية ، فيتم التخلص منها مع ارتفاع السائل فجأة فى الحمام ، وحيث أن كمية السائل المدفوعة أكبر من حجم الحمام ، فإن الزيادة تتسرب إلى توصيلات جانبية ، حاملة معها هذه المواد الخفيفة . وبتكرار هذه العملية ، تتكون فى الحمام طبقات من المكونات الثقيلة ، تنتقل بعدئذ إلى أماكن التخزين . وهى إما حبيبات صغيرة ذات كثافة عالية ، وإما حبيبات ذات وزن ثقيل . ولذا تجرى عليها بعد ذلك عمليات فصل بالمناخل أو الغرابيل الآلية أو باستخدام طاولات التركيز ليتم فصلها عن بعضها البعض ، وبالتالي يتم الحصول على الخام المركز .

### ب- التركيز باستخدام التوتر السطحي :

وتعتمد هذه الطريقة على اختلاف حساسية التوتر السطحي للمعادن المختلفة وتطبق على الخامات المطحونة الناعمة جداً ، ولا تقتصر نتائجها

على فصل المعدن عن الخام ، بل تتعداها إلى فصل المعادن بعضها البعض ، ويكون ذلك كما يلي :

بإمرار فقاعات هوائية خلال سائل يحوى حبيبات من معادن مختلفة ، فإن ذرات هذه المعادن تعلق بالفقاعات ، وترتفع لتعوم على سطحه ، حيث يمكن تجميعها واستخلاص المعادن منها . ولما كانت الخواص السطحية للخامات والمعادن تتفاوت فيما بينها تفاوتاً صغيراً جداً ، فلهذا يجب تكبير هذا التفاوت ، ويتم ذلك باستخدام مركبات عضوية تسمى "المجمعات" وهى إما زيوت عضوية مثل الكيروسين ، أو الديزل أو زيت الوقود ، أو قواعد عضوية . ومن خواص هذه المجمعات ، أن تتأين فى المحلول المائية ، وعليه تتحد مع أيونات المعدن المراد فصله ، مكونه مركبات غير قابلة للذوبان فى المحلول ، تغطى سطح المعدن وتكسبه صفة التوتر السطحي للزيت المستخدم ، بمعنى تملكه لزاوية التصاق كبيرة مع الماء .

**جـ- الفصل المغناطيسي :**

تتميز بعض العناصر بخواصها المغناطيسية ، وبالتالي يستفاد صناعياً بهذه الخواص فى عمليات فصل المعادن عندما توجد بها شوائب ليست لها هذه الخاصية . وعليه فإذا تعرضت الحبيبات القابلة للمغنطة لمجال مغناطيسي ، فإنها تنفصل تاركة الشوائب المختلطة بها ، ويجرى ذلك بإمرار هذا الخليط على سير ناقل تحت مغناطيس قوي ، حيث تعلق الحبيبات القابلة للمغنطة بالمغناطيس ، وتنفصل عما دونها . ومن المعروف أنه كلما زادت مغناطيسية أحد المواد ، كلما أمكن تأثيرها بمجال مغناطيسي أضعف وعليه ، فبإضعاف قوة المغناطيس تباعاً من الشمال إلى اليمين ، تزداد مغناطيسية الفصل ، وبالتالي يمكن فصل المعادن كل عن الآخر . وفقاً لخاصيته المغناطيسية ،

ويمكن أيضاً استخدام هذه الطريقة ، فصل الحبيبات غير المغناطيسية حسب أحجامها (أو أوزانها) .

**هـ- التحميص :**

تعتبر عملية تحميص كربونات الحديد (السيدريت) لتخليصها من غاز ثاني أكسيد الكربون ، من عمليات تركيز الخام . وتتلخص هذه العملية في تسخين هذا النوع من الخام إلى درجة حرارة عالية ، دون درجة حرارة بدء إنصهار (ميوعته) مع السماح للكميات الكبيرة من الهواء بالمرور خلال طبقات الخام ، وقد يستخدم أحياناً هواء لافح . وعندما تصل درجة حرارة الخام إلى درجة الحرارة التى يساوى أو يزيد فيها الضغط الجزئي لغاز ثاني أكسيد الكربون على الضغط المحيط ، يتصاعد الغاز ويتخلص منه . وبعملية حسابية بسيطة ، نجد أنه إذا تعرض خام السيدريت الذي يحوى 35% حديد لعملية التحميص ، وخلص من كل ما لديه من غاز ثاني أكسيد الكربون ، فإن نسبة الحديد ترتفع إلى 45% . وتستخدم عملية التحميص أيضاً لخامات بيريت الحديد ، حيث يمكن التخلص من نسبة كبيرة من الكبريت الذي بها .

**استخلاص الحديد من خاماته :**

الطريقة المستخدمة فى استخلاص الحديد من خاماته تعتمد على اختزال اكاسيد الحديد بواسطة فحم الكوك . ويستخدم لهذا الغرض الفرن العالي (Blast furnace) .

**وصف الفرن العالي :**

يجب أن يحقق تصميم الفرن العالي بأجزائه المختلفة ، القيـــام بـــأداء وظيفته الأساسية والتى تتلخص فى استغلال مكونات شحن الفرن من الخام ، والحجر الجيري أو الدولوميت ، وفحم الكوك ، والإضافات الحديدية ، علاوة على الهواء اللافح الداخل من قرب نهايته السفلى فى إنتاج الحديـــد الزهـــر والخبث اللذين يسحبان من فتحات خاصة من الجزء الأسفل للفرن ، بالإضافة إلى غاز الأفران وأتربة الغازات التى تتصاعد من أعلاه .

وتتعرض المشحونات خلال هبوطها بالفرن إلى العديد من التغيـــرات الكيميائية والفيزيقية ، فترتفع درجة حرارتها ويزداد حجمها فى الجزء العلوي من الفرن ، لتعود مرة أخرى فى قرب رحلتها داخله إلى الانكمـــاش نتيجـــة انصهارها .

ويتكون الفرن فى شكله العام ، من مخـــروطين ناقصـــيين يتلاقيـــان بقاعدتيهما الكبيرتان يسميان "المخروط العلوي" و "المخروط الســـفلي" تبعـــاً لوصفهما بالفرن . وينتهي المخروط السفلي بقاعدته الصغيرة فى المكان الذي يتجمع فيه ناتج إنصهار المشحونات بأسفل الفرن ، والـــذي يمســـى "بودقـــة الصهر" . والأفران العالية تعتبر من الوحدات الإنتاجية المســـتمرة التـــى لا يجوز إرباكها أو إعاقتها . ويعنى ذلك استمرار شحن الخامـــات ، وخـــروج الغازات وما تحمله من أتربة من أعلى الفرن ، وسحب الخبث والحديد علـــى فترات زمنية منتظمة من أسفله . ومما يزيد من صعوبة التشغيل ، وبالتـــالي مما يحتم ضرورة التحكم الدقيق فيه ، أن العملية مغلقة ، حيث لا يمكـــن أن يشاهد بالعين ما يتم فى مراحلها المتوسطة وعليه يجب أن يجهز الفرن العالي بالعديد من أجهزة القياس والتحكم والتى يمكن عن طريقها تتبـــع الخطـــوات المختلفة فى مراحل التشغيل .

بالإضافة إلى ما سبق ، فإن طبيعة العمل تقتضى أن يتعامل الفرن مع كميات ضخمة من المشحونات ومن المنتجات ويكفـــى أن نعلـــم أن الطحـــن الواحد من الحديد الزهر المنتج يحتاج فى المتوسط العادى إلى كميـــات مـــن المواد الخام الآتية :

2 طن من الخام

0.7 طن من الحجر الجيري والذي يستخدم كمادة مخفضة لدرجة حـــرارة انصهار الحديدي (Fluxing Material) .

1 طن من الفحم بالإضافة إلى 4 أطنان من الهواء اللافح .

وينتج عن ذلك حوالي 6 أطنان من الغازات ، 0.7 طن من الخبث ، و80 كجم من تراب الغازات ، وعليه نجد أن الفرن سعة 2000 طن يوميـــاً (متوسط سعة الأفران حالياً) يتعامل مع 4000 طن من الخام و1400 طن من الحجر الجيري ، 2000 طن من الفحم ، 6 ملايين متر مكعب من الهـــواء ، وينتج 9 ملايين متر مكعب من الغازات ، و2000 طن من المعدن ، و1400 طن من الخبث و160 طناً من تراب الغازات .

وبجانب كل ذلك فإن بقية الوحدات المساعدة للفرن ، كأحواش تشوين الخامات ، وعنابر معالجة الخبث ، ومسخنات الهـــواء ، وصـــالات الصـــب الإضافية ، ووحدات نفخ الهـــواء ، والـــورش الميكانيكيـــة والكهربائيـــة ، والمخازن اللازمة تشكل احتياجات كبيرة فى المكان ، وتحتاج إلى مســـاحات شاسعة ، مع حتمية توافر الترابط الداخلي فيما بينها .

**<u>التفاعلات الكيميائية فى الفرن العالي :</u>**

تتعرض المشحونات بالفرن العالي . إلى العديد من التغيرات الكيميائية خلال رحلتها من أعلى الفرن . وحتى الحصول عليها فى هيئة معدن أو خبث

منهصر فى أسفله . وكذا الحال لعامود غازات الأفـران الصـاعد . وهـذه التغيرات تتولد نتيجة العديد من التفاعلات التى تتم وفقاً لأسـس ونظريـات علمية ثابتة .

ولفهم ما يحدث بالفرن من تفاعلات . نجد لزاماً التعرض لشرح الأسـس النظرية التى تتحكم في أهمها .

1- عند درجة حرارة بين 500°م – 1000°م تحدث عمليـة الإنحـلال (Dissociation) الحراري لمركبات الكربونـات مثـل كربونـات الحديدوز التى تتحول إلى أكسيد الحديدوز وثاني أكسيد الكربون .

$$FeCO_3 \xrightarrow{\Delta} FeO + CO_2$$

يتحول بعد ذلك أكسيد الحديدوز إلى أكسيد الحديديك بفعل الأكسدة .

$$4FeO + 2O_2 \longrightarrow 2\,Fe_2O_3$$

أيضاً فى نفس نطاق درجة الحرارة (1000°C-500°C) تتحول كربونات الكالسيوم (الحجر الجيري) إلى أكسيد كالسيوم وثاني أكسيد الكربون .

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2$$

2- باندفاع الهواء الساخن من الفتحات الهوائية الموجودة بأسفل الفـرن يتكون غاز ثاني أكسيد الكربون نتيجة إتحاد كربون فحم الكوك مـع أكسجين الهواء الجوي ثم يختزل ثاني أكسـيد الكربـون بواسـطة الكربون المسخن لدرجة الإحمرار إلى أول أكسيد الكربون كلما ارتفع إلى أعلى الفرن طبقاً للأتي :

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

$$CO_2 + C \longrightarrow 2\,CO$$

3- تختزل أكاسيد الحديد حسب قدرتها على الاستغناء عـــن الأكســـجين المتحد بها وفى درجات الحرارة أعلى مـــن 570°م ، علـــى النحـــو التالي :

أكسيد حديديك – أكسيد الحديد المغناطيسي – أكسيد الحديدوز ، بمعنى أنه بتعريض هذه الأكاسيد للاختزال فى درجات الحرارة أعلـــى مـــن 570°م (بغاز أول أكسيد الكربون) فإنها تختزل على النحول التالي :

- يتحول أكسيد الحديديك إلى أكسيد الحديد المغناطيسي

$$3Fe_2O_3 + CO \longrightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2$$

- يختزل أكسد الحديد المغناطيسي إلى أكسيد حديدوز .

$$Fe_3O_4 + CO \longrightarrow 3\ FeO + CO_2$$

- يتم اختزال أكسيد الحديدوز إلى حديد .

$$FeO + CO \longrightarrow Fe + CO_2$$

4- ينخفض الحديد الصلب المجزء تجزيئياً (المختزل) إلى الجزء السفلي من الفرن تحت تأثير وزنه نظراً لزيادة كثافته النوعية حيـــث تبلـــغ درجة الحرارة فى هذه المنطقة من الفرن حوالي 1200° م والتى هى كافية لإنصهار الحديد والذي يبدأ بدوره فى امتصاص كميـــات مـــن الكربون مكوناً مصهور الحديد الطفل (Pig Iron) الذي يتجمع فـــي بئر الفرن لأسفل .

5- عند درجة حرارة حوالي 1000°م يتفاعل أكسيد الكالسيوم الناتج من تفكك لحجر الجيري مع الطفل والرمل ($SiO_2$) المختلط مـــع خـــام الحديد مكوناً خبث الحديد (Slag) .

$$CaO + SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3\ (Slag)$$

يطفو الخبث المنصهر فوق سطح الحديد المنصهر لأنه أخف منه ويكون الخبث طبقة على سطح الحديد المنصهر تحميه من التأكسد .

ويتصاعد غاز ثاني أكسيد الكربون الناتج من عملية اختزال أكاسيد الحديد إلى أعلى الفرن العالي حيث يتم اختزاله جزئياً بواسطة الكربون المسخن لدرجة الإحمرار إلى غاز أول أكسيد الكربون الذي يكون حوالي 25% من كمية الغازات المتصاعدة فى أعلى الفرن وعلى ذلك فيمكن حرق هذه الغازات فى أبراج معينة واستخدامها فى تسخين الهوا قبل دفعة من أسفل الفرن العالي.

هذا ويمكن تحسين كفاءة وزيادة إنتاج الفرن العالي من الحديد الخام وذلك بخلط الهواء المدفوع من الفتحات الهوائية أسفل الفرن بغاز الأكسجين وفى هذه الحالة لا يحتاج الهواء إلى تسخين شديد قبل دفعه للفرن . ولقد وجد أن الأفران العالية التى تستخدم غاز الأكسجين يزيد مرة ونصف عن عائد الأفران التى تستخدم الهواء المسخن . كما أن استخدام الأكسجين يقلل من استهلاك فحم الكوك بنسبة 25% .

يتميز الحديد الناتج من الفرن العالي باحتوائه على حوالي 93% حديد ، 5% تقريباً كربون ونسبة قليلة من السليكون والمنجنيز والفوسفور والكبريت.

ويحول هذا النوع من الحديد الخام إلى حديد زهري بصهر فى أفران تشبه الأفران العالية بعد خلطه بكميات من الحديد الخردة ، فحم الكوك والحجر الجيري ويسخن الفرن بدفع تيار من الهواء المسخن لدرجات حرارة عالية من فتحات هوائية أسفل الفرن .

## أنواع الحديد الزهر

### 1- الحديد الزهر الرمادي :

ويحصل عليه بتبريد الحديد المنصهر ببطـــئ ، فينفصـــل معظـــم الكربون الذائب على هيئة جرافيت . وهذا النوع من الحديـــد يتميـــز بلونه الرمادي نظراً لوجود الجرافيت ولذا فإنه لين نـــاعم الملمـــس ، مقاومة للصدمات . ويستخدم هذا النوع مـــن الحديـــد فـــى صـــناعة محركات الآلات الزراعية وأنابيب المياه .

### 2- الحديد الزهر الأبيض :

وفى هذا النوع من الحديد يترسب الكربون الذائب على هيئـــة كربيد الحديد ($Fe_3C$) أو ما يطلق عليه السيمنتيت وهذا النـــوع مـــن الحديد شديد الصلابة هش ولا يتحمل الصدمات العالية ولـــذلك فإنـــه يستخدم فى صناعة أعمدة النور ، أنابيب المياه وقوائم المناضد .

ومن الحديد الزهر الأبيض يمكن تحضير بعض أنواع الحديـــد والصلب التى تحتوى على نسبة أقل من الكربون واختفـــاء الشـــوائب الأخرى كالسيليكون ، الفوسفور ، والمنجنيز .

## الحديد المطاوع Wrought Iron :

يعتبر الحديد المطاوع من أنقى صور الحديد حيث أنه يحتوى علـــى نسبة قليلة جداً من الكربون لا تتعدى 0.2% كما أنه خـــال مـــن الســـيليكون والفوسفور والكبريت كما يتميز بارتفاع درجة إنصهاره إلى حوالي 1500°م

بينما يمكن أن يلين بتسخينه عند درجة حرارة أقل وعلى ذلك فيمكن تشـكيله بعمليتي السحب والطرق كما يمكن لحام قطعه بعضها ببعض .

ويمكن الحصول على الحديد المطاوع بصهر الحديد الزهر فى أفران تسمى الأفران العاكسة مبطنة بطبقة من أكسيد الحديد $Fe_2O_3$ حيث يدفع تيار من الغازات الساخن على جوانب الفرن وسقفه ويغلب مصهور الحديد الزهر باستمرار للتأكد من ملامسته الدائمة لطبقة أكسيد الحديديك . تتأكسد الشوائب فى هذا الفرن . فيتأكسد الكربون إلى غاز ثاني أكسـيد الكربـون ويتأكسـد الكبريت إلى غاز ثاني أكسيد الكبريت وتتصاعد هذه الغازات من الفرن . أما شوائب السيليكون والفوسفور فإنها تتحد مع أكسيد الحديديك لتكـوين خبـث الحديد ويتحول الحديد النقي إلى عجينة لينة ولا ينصـهر لارتفـاع درجـة إنصهاره ، ثم تؤخذ عجينة الحديد على هيئة كرات تعامل بمطارق بخاريـة خاصة للتخلص من الخبث وهذا النوع من الحديد يقاوم الصدأ بدرجة كبيـرة ويستخدم فى صناعة بعض أنواع المسامير والسلاسل والجنازير .

**<u>الحديد الصلب Steel Iron :</u>**

يمكن الحصول على الحديد الصلب من الحديد الخام الناتج من الفـرن العالي بطريقة تعتمد على أكسدة الشوائب الموجودة بالحديد الخام .

**<u>طريقة بسمر Bessemer Process :</u>**

وهى الطريقة القديمة وفيها يدفع تيار من الهواء أو الأكسجين الساخن خلال الحديد الخام المنصهر داخل محول كبير يعرف باسـم محـول بسـمر (Bessemer Converter) مصنوع من ألواح الحديد ومبطن مـن الـداخل بطبقة من طول السيليكا . ويمكنه احتواء من 40 إلى 50 طن مـن الحديـد

الخام فى العملية الواحدة . والمحول يرتكز على محور دوران أفقى يعطى له حرية الحركة الأفقية والرأسية . ويوجد فى قاع المحول حجرة للهــواء ينفــذ منها إلى داخل المحول مجموعة من الأنابيب الصغيرة يدفع خلالهــا الهــواء ليقلب شحنة الحديد الخام المنصهر فيعمل على أكسدة الشوائب التى يحتــوى عليها . وفى مقدمة الشوائب التى تتأكسد السيليكون والمنجنيز حيث يتحــول إلى سيليكات أو فوسفات الكالسيوم أو المنجنيز مكونة خبثاً منصهراً من أعلى المحول .

ويتحول الكبريت إلى ثاني أكسيد الكبريت الذي يتصاعد . أما الكربون فإنه يتحول إلى أكسيد الكربون الذي يشتعل بلهب أزرق عند فوهة المحــول ويحترق لتكوين ثاني أكسيد الكربون .

وعندما يتم تحول الحديد إلى صلب . والذي يستدل عليه عندما يختفى لهب أول أكسيد الكربون – يدار المحول حول محوره لمنع دخول الهواء مع استمرار التسخين حتى يتم التخلص من جميع الشوائب .

وتحتاج هذه العملية داخل محول بسمر من 19 إلى 20 دقيقة يمكــن بعد تفريغ محتوياته . وطريقة بسمر تعطى حديداً يحتوى على نسبة أقل مــن 0.3% كربون . وإذا لزم الأمر الحصول على صلب بنسب كربــون أعلــى فيمكن ذلك بطريقتين : أحدهما تعتمد على وقف تيار الهواء المندفع قبل تمام عملية احتراق الكربون . أما الثانية فتعتمد على إضافة كمية معينة من الحديد الزهر المحتوى على نسبة عالية من الكربون إلى منصهر الحديد الناتج داخل محول بسمر . ثم يدفع تيار من الهواء لفترة وجيزة تسمع بتقليــب محتوياتــه المحول .

ويوجد عدة عيوب لطريقة بسمر منها فقد 10% من الحديد تقريباً من الحديد الكلي نتيجة لتأكسده إلى أكسيد حديد الذي ينتج مع الخبث بالإضافة إلى

أن الصلب الناتج يحتوى على كمية ذائبة من الخبث مما يقلل القيمة الفيزيقية للصلب الناتج .

ويستخدم الصلب الناتج بهذه الطريقة فى صناعة المسامير ، الأسلاك ، أعمدة الإضاءة ، حديد التسليح ، ولذلك حلت طريقة جديدة نسبياً وهى طريقة الفرن المفتوح .

## أنواع الصلب :

**يوجد خمسة أنواع أساسية من الصلب وهم كالآتي :**

### 1- صلب الكربون Carbon Steel

ويشمل هذا النوع من الصلب أكثر من 90% من أنواع الصلب ، هذا النوع من الصلب يحتوى على نسب مختلفة من الكربون ، ويحتوى على نسبة من المنجنيز لا تزيد عن 0.6% ، كما يحتوى على نسبة من النحاس لا تزيد عن 0.6% ، كما يحتوى على نسبة من السيليكون لا تزيد عن 0.6% . يستخدم هذا النوع من الصلب فى صناعة الماكينات ، وهياكل السيارات ، ومباني الصلب المعدنية ... ألخ .

### 2- سبائك الصلب Alloy Steel

هذا النوع من الصلب يتميز بتركيبة خاصة ، حيث يحتوى على نسب من الفاناديوم ، والموليبيدنيوم ، أو بعض العناصر الأخرى ، كما يحتوى على نسب من المنجنيز ، والسليكون ، والنحاس أكبر من النسب الموجودة فى صلب الكربون . يستخدم هذا النوع من الصلب فى صناعة تروس وأكسات السيارات ، وبعض المعدات التى تتطلب مواصفات خاصة .

## 3- الصلب منخفض السبيكة عالي المتانة High-Strength Low Alloy Steel:

هذا النوع من الصلب يرمز له بالرمز HSLA ، ويعتبر من أحـــدث أنواع عائلة الصلب ، ويتميز بقلة تكلفة إنتاجه عن إنتاج النوع الســـابق مـــن سبائك الصلب ، حيث يحتوى على كميات أقل من المواد غالية الثمن المكونة للسبيكة.

وينتج هذا النوع للاستخدامات الخاصة ، حيـــث يتمتـــع بمواصـــفات صلابة عالية وخفة الوزن .

## 4- الصلب المقاوم للصدأ Stainless Steel :

ويحتوى هذا النوع من الصلب فى تركيبه على الكـــروم والنيكـــل ، وبعض العناصر الأخرى التى تعطيه بريقاً خاصاً وتجعله مقاوم للتآكل ، أيضاً تجعله مقاوم للأحماض والغازات . ويستخدم هذا النـــوع فـــى العديـــد مـــن الأغراض ، مثل أنابيب وتنكات البترول ، أيضاً فى تصنيع وحـــدات إنتـــاج الكيماويات ، والمركبات الفضائية ، والأجهزة والأدوات المنزلية ، وكثير من الأستخدامات الكثيرة .

## 5- صلب الأدوات Tool Steel :

ويحتوى هذا النوع فى تركيبته على التنجســـتين ، والموليبيـــدنيوم ، وعناصر سبائكية أخرى ، لها القدرة على اكساب الصلب متانة وصلابة عالية ، أيضاً تكسب الصلب القدرة على المقاومة للتآكل مما يجعلها تســـتخدم فـــى آلات القطع.

# الأسئلة

1- أذكر خامات الحديد ؟

2- أشرح العمليات التى تتم لإعـداد الخـام لتحسـين خواصـه الفيزيقيـة والميكانيكية ؟

3- أشرح العمليات التى تتم لتحسين خواص الخام الكيميائية ؟

4- بين مع الشرح الفرن العالي ؟

5- أذكر التفاعلات الكيميائية التى تحدث فى الفرن العالي ؟

6- تكلم بالتفصيل عن أنواع الحديد ؟

7- أذكر مع الشرح أنواع الصلب ؟

# الباب الثامن
# التآكل وصناعة الطلاء الواقي



# الباب الثامن

# صناعة التآكل والطلاء الواقي

## أولاً : التآكل :

يعرف التآكل بصورة عامة بأنه تلف أو تحطيم المعدن بصورة تدريجية نتيجة تفاعل كيميائي ، وقد يحدث التآكل بسبب التفاعل المباشر بين المعدن ومادة كيميائية ، مثلاً تفاعل غاز الكلور مع القصدير والماغنسيوم ، وكذلك التأكسد السريع لمعدن الكالسيوم والماغنسيوم بواسطة غاز الأكسجين فى درجات الحرارة الاعتيادية والمعادن الأخرى عند الدرجات الحرارية العالية ويسمي هذا النوع بالتآكل الجاف . وتحدث معظم حالات التآكل بفعل التفاعلات الكهروكيميائية مثلما تحدث فى الخلية الكهربائية ويسمي هذا النوع بالتآكل الرطب .

### العوامل المسببة للتآكل :

**يعتمد التآكل فى مداه على ما يلي :**

1- خواص المعدن .

2- طبيعة المحيط المسبب للتآكل .

من الملاحظ بصورة عامة أن الخارصين والحديد يتآكلان بمعدلات أكبر مقارنة بمعدن النحاس . فتآكل الفولاذ وصفيحة الكروم بسبب الملح والوحل

ظاهرة واضحة يعرفها مالك السيارة . إن معالجة التآكل والحد منه لا يمكن أن يحدث إلا بعرف معرفة المبادئ الأساسية لطبيعة التآكل وميكانيكية (Mechanism) تفاعلاته .

**العوامل المؤثرة على التآكل والتي لها علاقة بالمعدن :**

1- الجهد الكهروكيميائي (Electrochemical Potential) لتأكسد المعادن .
2- وجود معدن أو مادة أخرى تعمل كقطب سالب .
3- فرط الجهد الكهروكيميائي (Overpotential) للمعدن .
4- نقاوة المعدن .
5- الحالة الفيزيقية للمعدن .
6- المساحة النسبية لسطح المعدن الذي يعمل كقطب موجب وكقطب سالب .
7- الحجم النسبي لذرات المعدن وأكسيد أو نتاج آخر لتفاعل التآكل .
8- قابلية ذوبان المواد الناتجة من عمليات التآكل .

**خواص المحيط المسبب للتآكل :**

1- وجود الرطوبة .
2- الرقم الهيدروجيني للمحيط (pH) .
3- الأكسجين .
4- تركيز أيونات المعدن .
5- قابلية المحيط للتوصيل الكهربائي .
6- نوعية الايونات السالبة والموجبة الموجودة فى المحيط .

7- درجة الحرارة .

8- وجود مانع التآكل أو عدمه (Corrosion Inhibitor) .

**الجهد الكهروكيميائي لتأكسد المعدن :**

لغرض فهم عمليات التآكل وكيفية السيطرة عليها يكون من الضروري فهم واستيعاب المبادئ الأساسية لموضوع الكيمياء الكهربائية . فقد عرفت سبيكة المونل وهى سبيكة أساسها النيكل بأنها تتميز بمقاومة جيدة للتآكل ، وعلى هذا الأساس فقد صنعت أبدان السفن من هيكل فولاذي مغطى بصفائح من هذه السبيكة شدت للهيكل بواسطة مسامير حديدية وكانت النتيجة تآكل هذه المسامير بشدة .

فى حالات عديدة يستعمل معدنين مختلفين لصنع أجهزة متنوعة . وهذا خطأ شائع حيث أنه يؤدي إلى حالة تآكل يتضرر فيها أحد المعدنين . فقد وصفت حالة تكونت فيها دائرة كهربائية بين معدن الالمنيوم والفولاذ المستخدم فى خرسانة مسلحة صبت فى وقت الشتاء وتحوى على كلوريد الكالسيوم الذي وفر فيما بعد توصيلاً كهربائياً بين المعدنين أدى إلى تآكل جلفاني (Galvanic Corrosion).

يلاحظ فى أحيان عديدة أن مصلح الأنابيب يستبدل بعض أنابيب الحديد بأنابيب من معدن النحاس ، وفى هذه الحالة يكون فرق الجهد الكهروكيميائي المسبب للتآكل بحدود 0.5 فولت . وفى أحيان أخرى يستعمل السمكري أنبوباً من النحاس للتهوية مع معدن الالمنيوم بدون وجود ما يعزل المعدنين عن بعضهما . وكثير من الأجزاء الصغيرة المصنعة حديثاً تباع وهى مصنوعة من ثلاث أو أربع أنواع من المعادن أو السبائك المختلفة فى طبيعة جهودها الكهروكيميائية .

إن درجة التآكل الناتجة بسبب تماس بين معدنين فى محلول كيميـائي يمكن توضيحها وتحديد القطب الموجب والقطب السالب باسـتخدام كاشـف فروكسيل (Ferexyl) والذي هو خليط من خليط من محاليل فيـري سـاينيد البوتاسـيوم ($K_3Fe(CN)_6$ Potassium Ferricyanide) والفينولفثـالين (Phenolphthalein) . توضع أسلاك من هذين المعـدنين واحـدة فـوق الأخرى على شكل علامة (+) فى وعاء وتغطـى بمحلـول أجـار (Agar) بتركيز 3% يحتوى على كلوريد الصوديوم وكاشف التآكل . فعندما يحـدث التآكل فإن ايونات المعدن التى تترك موقعها الموجب سوف تتفاعل مع الفيري ساينيد البوتاسيوم لتكوين راسب أبيض فى حالة كونها أيونات الماغنيسيوم أو الخارصين أو الالمنيوم ، وراسب أزرق عميق فى حالة أيونات الحديد وأحمر غامق فى حالة أيونات النحاس الثنائية . أما عند منطقة القطب السالب فـإن ايونات الهيدروجين ($H^+$) أو ($OH_3^+$) فإنها تستلم الالكترونات وتتحول إلـى غاز الهيدروجين تاركة خلفها زيادة فى ايونات الهيدروكسيل ($OH^-$) . وفـى حالة وجود الأكسجين تتولد هذه الزيادة عند القطب السالب نتيجة للتفاعل:

$$4H^+ + O_2 + 4e \longrightarrow 2H_2O$$

ففى كلتا الحالتين أن الزيادة فى كمية (OH) تجعل مادة الفينولفثـالين تتلون بلون بنفسجي مبينة أن المعدن كان سالباً .

**تأثير فرق الجهد الكهروكيميائي (Overvoltage) :**

عندما يوضع معدن الخارصين فى حـامض الكبريتيـك ذي تركيـز قياسي فإنه يتآكل ونتيجة لذلك تتولد طبقة من فقاعات غاز الهيدروجين علـى سطح المعدن . أن سرعة التآكل هذه بطيئـة بـالرغم مـن فعاليـة معـدن

الخارصين وموقعه فى السلسلة الكهروكيميائية أن السبب فى ذلك يعود إلـى فرق الجهد العالي (حوالي 0.7 فولت لتوليد غاز الهيدروجين علـى سـطح الخارصين) حيث يؤدي إلى تقليل الجهد أو القوة الدافعة لحدوث التآكل . من ناحية أخرى لو أضيفت قطرة من محلول كبريتات النحاس إلى الحامض فإن التفاعل يصبح أسرع بكثير ، ويعود ذلك إلى أن النحاس يترسب على سـطح الخارصين مكوناً نقاط سالبة تتميز بفرق الجهد لتوليد غاز الهيدروجين عليها بحدود 0.33 فولت . كذلك الأمر لو أضيفت قطـرة مـن محلـول كلوريـد البلاتينيك حيث أن النقاط السالبة المتكونة على سطح الخارصين تتميز بفرط للجهد أقل وبحدود 0.2 فولت . يستنتج من كل ذلك أن النقصان فـى فـرط الجهد يؤدي إلى إسراع عملية التآكل .

**التآكل ونقاوة المعدن :**

تبين لنا أن دقائق النحاس والبلاتين المترسب على سطح الخارصـين أدت إلى زيادة التآكل حيث أنها أصبحت النواة لقطب سالب مكونة ما يسـمي بالخلايا الجلفانية (Galvanic Cells) الدقيقة . كذلك الأمـر عنـد احتـواء الخارصين على شوائب من معدن الرصاص والحديد أو الكربون .

أن هذة الشوائب تؤدي إلى ظهور الخلايا الكهروكيميائية فى المناطق المجاورة لها مسببة ما يدعى بالفعل الموضعي (Local action) الذي يسبب تآكل الخارصين فى هذه المناطق .

إن سرعة التآكل هذه تزداد كلما ازدادت كمية هذه الشوائب وأن ذوبان المعدن يؤدي إلى ظاهرة التآكل التنقري (Pitting Corosion) وأن المعادن النقية جداً يمكن اعتبارها قليلة التآكل إلى حد كبير . كما إن تأثير الشـوائب يعتمد على عوامل أخرى إضافة إلـى الجهـود الكهروكيميائيـة النسـبية .

فالشوائب التى تتواجد فى السبائك بشكل محلول صلب متجانس لا تؤدي إلــى خلايا الفعل الموضعي . مثال على ذلك قطعة من الخارصين مملغمة بطبقــة من الزئبق تتآكل أبطأ بكثير من النموذج أصلاً وذلك لأن فرط الجهــد عــال بالنسبة لتوليد غاز الهيدروجين على ســطح الزئبــق ولكــن أيضــاً بســبب الرصاص (الموجود كشائبة رئيسية فى معدن الخارصين) الذي تحول أيضــاً إلى ملغم يغطى بقية الشوائب .

تتكون السبائك من بنية حبيبية (Grain Structure) تحتــوى علــى بلورات (Crystals) ذات جهود كهروكيميائية مختلفة عن القالــب الأم ممــا يؤدي إلى التآكل . فمثلاً سبيكة النحاس الأصفر التى تحتوى علــى 20% أو أكثر من الخارصين تفقد قسماً من الخارصــين نتيجــة لاخــتلاف الجهــود الكهروكيميائية للبلورات فيها . كذلك الأمر بخصوص اللحيم من مادة الفولاذ الذي لا يصدأ حيث أنه نتيجة التسخين الموضعي يتغير تركيب الفولاذ فيتكون كاربيد الكروم وفولاذ اوستينيتي (Austenitic Steel) فقيرة بمادة الكروم مما يؤدي ذلك إلى إضعاف قوة الربط اللحيم بسبب تآكل الفولاذ الاوستينيتي بــين الحبيبات .

**الحالة الفيزيائية للمعدن :**

تؤثر حالة المعدن الفيزيائية على سرعة التآكل حيث أن قابلية ذوبــان الحبيبات الصغيرة تزيد على قريناتها الكبيرة . وفى حالــة تكــون بلــورات المعدن ذات أبعاد غراونية (Colloidal) فإن قابلية ذوبانها تزيد بعدة مرات ، أيضاً أن تكييف البلورات على سطح المعدن له تأثير على التآكل فقد وجد أن سرعة تآكل معدن النحاس تتغير عند السطوح المختلفة لبلورة المعدن النقي.

**المعادن تحت الاجهاد الميكانيكي (Metals Under Stress) :**

إن المناطق المجهدة ميكانيكياً ، حتى فى المعدن النقي ، تصبح قطباً موجباً فى عملية التآكل حيث أن الأجهاد الميكانيكي يسبب التآكل والانشطار فى عدد من السبائك ، وبصورة خاصة النحاس الأصفر من نوع الفا والحديد وسبائك الالمنيوم فى محاليل معينة . فى دراسة حديثة على الفولاذ الذي لا يصدأ استخدام فيها الميكروسكوب الإلكتروني لوحظ تكون لويحات (Platelets) لأكسيد الكروم عند المنطقة المجهدة ميكانيكياً بينما لم يحدث التآكل فى المناطق التى خلت من الإجهاد .

إن الجهد الميكانيكي الدوري كالذي يحدث عند الاهتزازات (Shaking) والنقر (Tapping) ولوي المعدن (Flexing) تؤدي جميعها إلى ذلك النوع من التآكل الذي يسمي تآكل الإجهاد (Corrosion Fatigue) فالضربات المتكررة والمتتالية على ترس التعشق (Meshing Gear) يؤدي إلى جهود كهربائية مختلفة ، وإذا حدث أن احتوى الدهن على كميات قليلة من الالكتروليت ، فإن ذلك يؤدي إلى تآكل ملموس وقد لوحظ أن مادة أكسيد الخارصين عند إضافتها إلى الدهن تمنع هذا النوع من التآكل وذلك نتيجة ترسيب معدن الخارصين على سطوح الترس .

إن تأثير الإجهاد الفيزيائي يتبين غالباً عند استخدام قطعة معدنية مصنوعة حديثاً فى ماكنة أو جهاز فيه قطع قديمة من نفس المعدن ولكنها استخدمت فى الجهاز أو الماكنة لفترة كافية من الزمن تمكنت خلالها القطعة القديمة من الاسترخاء والتخلص من بعض الجهود الفيزيائية . وكذلك الأمر بالنسبة للسلاسل المستخدمة لتعليق جسر على أى نهر حيث لوحظ أن السلاسل الجديدة تآكلت بصورة أسرع من السلاسل القديمة . أن هذه الظاهرة

لاتعنى بالضرورة أن المعدن الجديد مصنوع بشكل أسوأ مــن صــنعه فــى الماضي .

إن حساسية المعدن المجهد للتآكل تساعد على التعرف علــى مكــائن السيارات المسروقة والتعرف أيضاً على الأسلحة المســروقة التــى حــذفت أرقامها بسبب بردها أو حكها . أن الفولاذ عند الخطوط التى حذفت أرقامهــا بالبرد أو الحك بقى مجهداً مما جعله قطب موجب مقارنة مــع بقيــة ســطح المعدن والتآكل عد الحديد المجهد يساعد فى كشف الأرقام وذلك عن طريــق تلامسها مع ورقة نشاف مشبعة بمحلول الكتروليتي وكاشــف الفروكســل . وبطريقة مماثلة يكن مقارنة نوعية نماذج مختلفة لصفيحة القصدير حيث يمكن معرفة الثقوب الصغيرة فى غطاء القصدير لوحدة سطحية وذلك عن طريــق النقاط الزرقاء التى تظهر على ورقة الكاشف المضغوطة على هــذا الغطــاء القصديري .

إن الجهود الميكانيكية المتبقية فى المعدن يمكن التخلص منها بتلــدين (Annealing) المعدن عند درجات حرارية مناسبة لفترة زمنية من 30 إلى 60 دقيقة . إن هذه الدرجات الحرارية يمكن أ، تكون حوالي 204°م بالنســبة لسبائك الماغنسيوم والنحاس الاصفر وحوالي 732°م إلى 871°م للفولاذ الذي لا يصدأ .

**<u>تأثير المساحة النسبية لكل من القطب الموجب والقطب السالب :</u>**

إذا أخذت قطعتين من صفائح الفولاذ لهما نفس المســاحة الســطحية وربطتا بشكل منفصل أحداهما إلى صفيحة من النحاس لها نفــس المســاحة السطحية والأخرى إلى صفيحة من النحاس ذات مساحة سطحية أكبر بكثيــر من صفيحة الفولاذ فإن الزوج الأخير سوف ينتج تياراً كهربائياً أكبر وبالتالي

فإن سرعة تآكل القطب الموجب للفولاذ تكون أكبر . وإذا كـان الاسـتقطاب للقطب الموجب (الفولاذ) قليل جداً ويمكن إهماله وإن قابلية توصيل المحلول تبقى ثابتة فإن تآكل القطب الموجب يتناسب تناسـباً طردياً مـع المسـاحة السطحية للقطب السالب .

إن تأثير المساحة النسبية يمكن توضيحه بالتآكل السريع عندما تتكشف مساحة صغيرة من معدن الحديد المغطى بالقصدير . وتآكل مسامير الحديـد التي تستخدم لربط الأجزاء المصنوعة من النحاس يكون شديداً وبتعجيل عال نتيجة المساحة الكبيرة للأقطاب السالبة مقارنة مع الأقطاب الموجبة للحديد . إن تيار التآكل الكهربائي هو نفسه عند القطب الموجب والقطب السالب إلا أن كثافة التيار عند الأقطاب الموجبة الصغيرة هي أكبر بكثير . وبتعبير آخر فإن الطالب الكبير على الالكترونات من قبل المساحات الكبيرة للقطـب السـالب المصنوع من النحاس أو سبيكة المونل يجب مقابلتها بتكوين متزايد لأيونـات الحديد والتي يجب أن تأتي من الأقطاب الموجبة الصغيرة .

وإذا أخذنا صفائح من الفولاذ وربطناها باستخدام مسامير من معـدن النحاس في محيط يشجع التآكل فإن المسامير سوف تبقى غير متآكلة أو غيرة متضررة . على أية حال أن تآكل الحديد هو أكبر بقليل فيما لو كـان معـدن النحاس غير موجود ، ولكون نسبة مساحة القطب السالب إلى مساحة القطب الموجب هي أقل بكثير من واحد وهي في الواقع جزء صغير فسوف لا تسبب زيادة كبيرة في التآكل.

**<u>تأثير الحجم النسبي لذرة المعدن وجزيئه أكسيده :</u>**

من الناحية العملية تكتسب المعادن عند تعرضها للهواء طبقـة مـن اكاسيدها لا يتعدى سمكها عدة وحدات من انجستروم ($A^o = 10^{-8}$ سـم) .

يعتمد سمك هذه الطبقة على طبيعة المعدن ودرجة الحرارة ويتكون من أكسيد أو أكثر للمعدن . إذا كان الفراغ المشغول بذرة المعدن المتأكسدة أصغر من الفراغ المشغول بالذرات فى بلورة المعدن فإن الطبقة سوف تكون مسامية تسمح بمرور الأكسجين وبالتالي فإنها لا توفر حماية ضد التآكل .

ومعدن المنجنيز بشكل خاص وكذلك معادن الأتربة القلوية (Athaline Earth Metals) والمعادن القلوية مثل (Ba, Li, Na, K, Ca) تكون أكاسيد ذات حجم أقل . فى معظم الحالات يكون الجم النوعي للأكسيد أكبر من الحجم النوعي لذرات المعدن ، بالنسبة لمعدن الألمنيوم نسبة حجم جزيئه أكسيده إلى حجم ذرة المعدن هي 1.24 . وبما أن أكسيد الالمنيوم ينمو فى سمكه من طبقة أحادية الجزيئة فإن هذه الطبقة متماسكة وأن ايونات المعدن والأكسجين يجب أن تخترق هذه الطبقة لكي تستمر عملية الأكسدة . إذاً فإن هذه الطبقة تكون واقية .

أن طبقات الأكاسيد السميكة أكبر أما بتسخينها لفترات طويلة أو بواسطة عوامل كيميائية مؤكسدة أو معالجتها بالطريقة الانودية (Anodizing) وفى هذه العملية يكون معدن الالمنيوم القطب الموجب فى خلية الكتروليتية وأن المحيط المؤكسد يحول ايونات المعدن إلى أكسيده . إن الطبقات التى لا توصل الكهربائية والتى لا تحوى على ثقوب يمكن الحصول عليها باستخدام أملاح البورت (Borate) وأنها أقل سمك من الطبقات التى يتم الحصول عليها فى حامض الكبريتيك .

وهناك معادن كثيرة تتميز بأن نسبة حجم جزيئة الأكسيد إلى حجم ذرة المعدن أكبر من تلك لمعدن الالمنيوم ، فنسبة الحجم النوعي 1.60 فى حالة معدن النيكل و2 بالنسبة لمعدن الكروم و 3.6 بالنسبة لمعدن التنجستين . لذا فإن يتوقع عند الدرجات الحرارية العالية أن سرعة التأكسد تكون فى حدها

الأدني بالنسبة لمعدن التنجستين وأنها أكبر بالنسبة لمعدن النيكل مقارنة بمعدن الكروم . أن التفاعل بين الحديد والأكسجين ذي طبيعة معقدة حيث أنواع مختلفة من الأكاسيد تتكون ويعتمد ذلك على درجة الحرارة ، فبعض الأكاسيد تكون محاليل صلبة ، مثال على ذلك $Fe_3O_4$ و $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ بينما $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ و $FeO$ هى أنواع أخرى من أكاسيد الحديد . هذه الأكاسيد فى معظم الأحيان تحوى عدد أكبر من أيونات المعدن الذي يجعلها نصف موصلة للكهربائية وبالتالي يؤدي ذلك إلى تقليل القدرة الوقائية لهذه الطبقات . إن الطبقات السمكية التى تتكون عند درجات حرارية بحدود 550°م تعمل كقطب سالب يؤدي إلى زيادة تآكل الحديد الذي يتعرض لمحيطه الخارجي نتيجة الشقوق وإزاحة بعض هذه الطبقات .

**قابلية ذوبان نتاج التآكل (Corrosion Product) :**

إن قابلية ذوبان هذه الطبقات أو أية نتاج للتآكل هو عامل مهم فى التآكل الالكتروليتي . وهناك عدة أكاسيد غير قابلة للذوبان فى الماء . وفى حالات أخرى فإن التفاعل الكيميائي مع المحيط أو المحلول الالكتروليتي قد يؤدي إلى تكوين غير قابل للذوبان والذي يصبح غطاء واقياً . مثال على ذلك هو تكوين كبريتات الرصاص غير القابلة للذوبان والتى تحمى معدن الرصاص من التآكل بواسطة حامض الكبريتيك فى سبيكة تحتوى على الحديد و14.5% سليكون و3% مولبديون حيث يتفاعل المولبديوم مع الكلوريد ويكون نتاجاً خاملاً .

وإذا كان نتاج التفاعل قابلاً للذوبان فإن تآكل المعدن سوف يستمر . مثلاً حامض اللاكتيك (Lactic Acid) وهو حامض ضعيف جداً ويتكون من الحليب الحامض وحليب الزبدة ولكن مع ذلك فهو يسبب التآكل نظراً لأن

أملاح الحديد المتكونة ذات قابلية عالية للذوبان فيه . فالثقوب الصغيرة والشقوق المتكونة فى طبقة القصدير التى تغطي معدن الحديد فى آنية الحليب تكون معرضة للتآكل نتيجة هذا العامل الإضافي .

**وجود الرطوبة :**

أن التآكل الجوي لمعدن الحديد يحدث بشكل بطئ فى الهواء الجاف ولكن يكون أسرع عند وجود الرطوبة ، بينما أصبح حقيقة أن التآكل الذي نلاحظه هو بسبب التفاعل بين المعدن أو أكسيده مع الرطوبة نفسها ، إلا أنه فى معظم الحالات أن الرطوبة تعمل كمذيب للأكسجين من الهواء أو الغازات الأخرى والأملاح لتكوين المحيط الاكتروليتي لخلايا التآكل .

إن عناصر الماغنسيوم والخارصين والمنجنيز والالمنيوم والكروم والحديد تتآكل بتفاعلها مع الماء النقي حتى عند عدم وجود الأكسجين . مثال على ذلك :

$$Me^{o} \longrightarrow Mg^{++} + 2e$$
$$2H_2O + 2e \longrightarrow 2(OH)^{-} + H_2$$

---

$$Mg^{o} + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + H_2$$

إن جهد هذه الخلية هو 1.85 فولت وفى الماء المشبع بالهواء يكون الجهد 3.06 فولت .

$$2Mg + 4(OH)^{-} \longrightarrow 2Mg(OH)_2 + 4e$$
$$O_2 + 2H_2O + 4e \longrightarrow 4(OH)^{-}$$

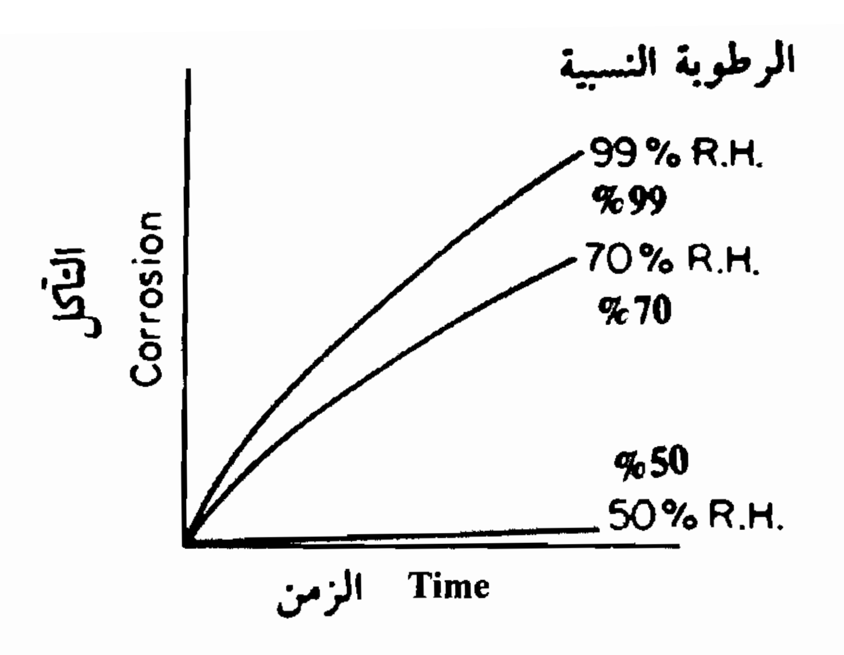
---

$$2Mg + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2Mg(OH)_2$$

لقد وجد أن معدن الحديد النقي عند تسخينه إلى 400°م في محيط من الأكسجين الجاف أن سطحه يصبح مغطى بشعيرات دقيقة جداً من مادة $Fe_2O_3$ بقطر 10 إلى 15 ملى ميكرون أى $(10)^{-6}$ ملم . وهذه الشعيرات من الأكسيد تنمو إلى 50 ميكرون أى $10^{-3}$ ملم . عندما يتفاعل الحديد مع بخار الماء فإن الأكسيد يكون طبقات رقيقة بحدود $10 \times 10^{-6}$ ملم في السمك و3 ميكرون في الطول ويتراوح عرضها من 0.03 إلى 0.8 ميكرون.

إن تآكل الحديد فى الهواء الجاف وعند درجات الحرارة العادية يكون بطيئاً عند رطوبة نسبية بين 60 إلى 90% يبدأ الصدأ بالتكوين وأن بقعة تعمل كمراكز للتآكل .

والصدأ ذو تركيب غروائي هلامي القوام وهو كتلة متشابكة من خيوط الأكسيد المائي (Hydrated Oxide) . عندما يكون الضغط النسبي عالياً فإن الماء يتكثف ويملأ الفراغات الشعرية . فإذا حدث وجود غازات تسبب التآكل امتصت من قبل الماء المتكثف تحت هذه الظروف يصبح من الواضح أنها تؤدي إلى زيادة التآكل . أن تأثير الرطوبة النسبية على تآكل الحديد فى الهواء الذي يحوى على مائة جزء فى المليون من ثاني أكسيد الكبريت مبينة في الشكل التالي :




**تأثير الرطوبة النسبية على التآكل الجوي للحديد**

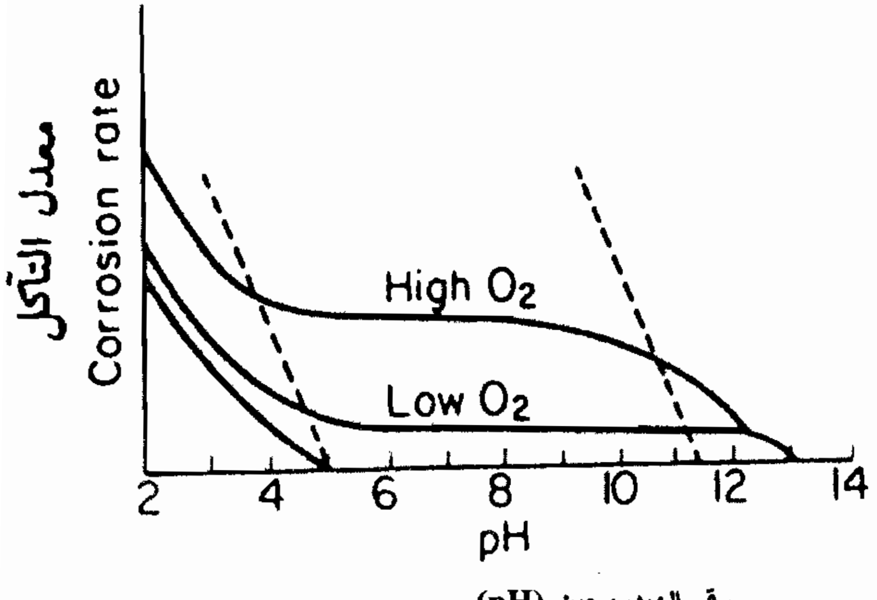
إن غاز ثاني أكسيد الكبريت من الغازات الحامضية التى تسبب التآكل. إما النيكل فعند وجود جزء فى المليون من ثاني أكسيد الكبريت فإن يبدأ فـي التآكل عند رطوبة نسبية تساوي 70% . عند وجود الرطوبة فـإن جزيئـات صغيرة من الشوائب مثل الرماد المتطاير وبعض أنواع التراب تعمل كمراكز للتآكل .

وبعض هذه الجسيمات تتميز بسطوح نوعية عالية تؤدي إلى التصاق الغـازات عليهـا أو أنهـا قـد تكـون خلايـا تركيزيـة صـغيرة جـداً (Concentration Cells) . فالرطوبة العالية ووجود القطيرات لماء البحر والأملاح تؤدي إلى تآكل جوي أكثر فى المناطق البحرية . أن ميل عدد مـن المعادن لتكوين أملاحها القاعدية ، مثال على ذلك :

$Pb(OH)_2$, $PbCO_3$, $Cu(OH)_2$, $CuCl_2$, $3Cu(OH)_2$, $CuSO_4$

## تأثير الرقم الهيدروجيني للمحيط :

إن تركيز أيون الهيدروجين في الوسط المسبب للتآكل هو عامل مهــم في عملية التآكل . فتآكل المعادن النشطة بواسطة الحوامض القوية معــروف لدى الجميع إلا أن القيمة الحقيقية للرقم الهيدروجيني للمياه أو السوائل التــي تكون في تماس مع الهياكل المعدنية أو الأنابيب أو الأجهزة لا تأخــذ بعــين الاعتبار بشكل ملموس . إن تآكل الحديد الخالية من الأكسجين يكــون قلــيلاً حتى ينخفض الرقم الهيدروجيني للماء إلى أقل من خمسة كما موضــح فــي الشكل التالي :




رقم الهيدروجين (pH)

**تأثير رقم الهيدروجين وتركيز الأكسجين على تآكل الحديد**

إن سرعة التآكل عند وجود الأكسجين تكون أكبر بكثير مقارنــة مــع عدم وجوده . يتميز التآكل بسرعة ثابتة عملياً عند رقم هيدروجيني يتــراوح من 4 أو 5 إلى 10 أون 12 وأن القيمة الحقيقية تعتمد على تركيز الأكسجين.

عند الرقم الهيدروجيني الذي يساوى 4 يتزايد معدل التآكـل نتيجـة تحـول أيونات الحديدوز إلى الحديديك:

$$Fe^{++} \longrightarrow Fe^{+++}$$

بواسطة الأكسجين المذاب ثم الاختزال لأيونات الحديديك عند القطب السالب . فى المحاليل التى تتميز برقم هيدروجيني أعلى فإن الزيـادة فـي مجموعـة الهيدروكسيل $(OH)^-$ المتواجـدة مـع أيونـات الحديـدوز $(Fe^{++})$ تكـون هيدروكسيد الحديدوز $Fe(OH)_2$ والذي هو راسب جلاتيني يتأكسد ببطء إلى $FeO(OH)$ أو الصدأ.

عند الأرقام الهيدرجينية العالية يتكون هيدركسيد الحديدوز حال ظهور أيونات الحديدوز عند القطب الموجب مما يعيق الوصول إلى القطب الموجب فيؤدي إلى تقليل سرعة التآكل .

يتآكل الخارصين بصورة سريعة حتى فى الأحماض الضعيفة ، مثـل حامض الكربونيك ، المواد العضوية المخمرة تؤدي إلى نزع الخارصين من الأوعية المجلفنة (Galvanized) . وأن الحد الأدني لتأكل الخارصين يحدث عند رقم هيدروجيني يساوي 1 . فى المحاليل الأكثر قلوية يذوب المعـدن . والقصدير يتآكل بسرعة عند رقم هيدروجيني أكبـر مـن 8.5 . الالمنيـوم والرصاص يذوبان فى المحيطات القلوية . والالمنيوم يتميز بحد أدني للتآكل عند رقم هيدروجيني يساوي تقريباً 5.5 .

لقد شوهد تآكل أنابيب الالمنيوم المستخدمة لتهوية مجففـات الغسـيل الاتوماتيكية المثبتة فى حوائط من السمنت وأن أنابيب الرصاص أو الأسلاك المغطاة بالرصاص يجب عدم وضعها فى مناطق يكثر فيها الرماد لأن رقمها

الهيدروجيني أعلى من الأرض المجاورة وأن الرصاص يذوب أو يتآكل فـــي المحيط القلوي .

إن المياه الآتية من المناجم ومعظم الفضلات الصناعية هى حامضية . فالمجاري فى مناجم الفحم المتروكة تحوى على كبريت وحامض الكبريتيــك وهى مواد تعجل فى تآكل الجســـور والقـــوارب والســـدود والأنابيـــب . أن الحامض يتكون من الأكسدة الرطبة لكبريتيد الحديد الأبـــيض (Marcasite) وهذا التفاعل يحدث كما مبين فى المعادلة التالية :

$$3FeS_2 + 11O_2 + 4H_2O \longrightarrow 2Fe(OH)SO_4 + FeSO_4 + 3H_2SO_4$$

وعليه يجب استخدام المضخات والأنابيب التى تقاوم التآكل الحامضي فى معظم المناجم .

## تأثير الأكسجين والخلايا التركيزية :

أن سرعة التآكل تزداد بزيادة كمية الأكسجين . بما أن طبقة الأكســـيد تعتبر ذات طبيعة سالبة مقارنة مع سطح المعدن فإن زيادة كمية الأكســـجين يمكن اعتبارها زيادة فى مساحة القطب السالب . أيضاً فإن الاستقطاب بسبب اختزال أيونات الهيدروجين سوف يكون أقل عند وجود تراكيز عاليـــة مـــن الأكســـيجين . ولقـــد وضـــح ســـابقاً أن القـــوة ا لدافعـــة الكهربائيـــة (Electromotive Force) تتكون عندما تكون نفس المادة فى تمـــاس مـــع محاليل ذات تراكيز مختلفة من أيونات المادة . وأن الاختلاف فـــى تركيـــز الأكسجين (Differential Aeration) يؤدي إلى التآكل بتكوين هذا النـــوع من الخلايا التركيزية .

وإذا أخذنا طبقاً من الفولاذ وغطينا منتصفه بكمية من الرمل وعرض إلى الهواء فسوف نجد أن معظم التآكل يحدث فى المنطقة المغطأة بالرمـل . فالتآكل يحدث فى معظم الحالات أسفل الفلكـة (Washer) المعدنيـة وفـى مناطق تماس الأسلاك فى المشبك المعدني .

أن تأثيراً مشابهاً يحدث عندما توضع قطرة كبيرة من محلول ملحـي على سطح الحديد حيث أن التآكل يؤدي إلى تكوين دائرة من الصدأ فى وسط المنطقة المغطاة بالمحلول .

فى مثل هذه الحالات يكون تركيز الأكسجين أقل من منتصف المنطقة المغطاة مقارنة مع تركيزه فى المناطق المحيطة . أن ذلك يعود إلـى بـطء انتشار الأكسجين فى قطرة المحلول من محيطها الخارجي إلى مركزها .

وعلى هذا الأساس فإن المعدن يكون سالباً عند حافة القطـرة حيـث وجود كميات كبيرة من الأكسجين ويكون موجباً فى المنطقة الوسطية التى قل فيها مقدار الأكسجين . فأيونات الحديدوز المنبعثة فى المنطقة الوسطية التـى قل فيها مقدار الأكسجين . فأيونات الحديدوز المنبعثة من القطـب الموجـب المتآكل تلتقى بأيونات الهيدروكسيل المنتشرة فى المنـاطق السـالبة لتكـون هيدروكسيد الحديديوز الراسب وأن هذا الراسب يتحول تدريجياً إلـى صـدأ ($FeO(OH)$) أو $Fe_2O_3.xH_2O$ وذلك بامتصاص الأكسجين الـذائب فـى المحلول وأنه سوف يعيق انتشار الأكسجين إلى الأجزاء الموجبة فيعجل مـن تآكلها .

وإذا وضع معدن فى تماس مع تراكيز مختلفة من أيوناته فـإن هـذا سوف يؤدي إلى تآكله عند مناطق التركيز المنخفض . لذا فإن نضوحاً صغير من الممكن أن يؤدي إلى تآكل شديد وذلك نتيجة تخفيف الالكتروليت ونقله إلى مناطق من الأنبوب بعيدة من نقطة النضوح الأصلية .

**قابلية التوصيل الكهربائي لوسط التآكل :**

يعتمد تيار التآكل الكهربائي على قابلية توصيل الوسـط أو المحلـول حيث يعتبر ذلك عاملاً مهماً فى عملية تآكل الهياكل المدفونة . فالتربة الرملية الجافة لها مقاومة كهربائية عالية بينما الطين الرطب وفى منـاطق المنـاجم تكون المقومة أقل بكثير . كما يتميز ماء البحر بقابليته للتوصيل الكهربـائي ويعتبر هذا عامل مهم فى تسبيب التآكل .

**طبيعة الأيونات الموجبة والسالبة في وسط التآكل :**

إن كلوريدات المعادن القلوية ومعادن الأتربة القلوية هى بشكل خاص مضرة بمعادن وسبائك عديدة حيث أن أيون الكلوريد يحطم طبقـة الأكسـيد الواقية أو الغير فعالة على سطح المعدن ، بينما من ناحية أخـرى نجـد أن بعض الأيونات السالبة تكون نتاجاً غير ذائب بتفاعلها مع المعدن مما يـؤدي إلى حمايته وهى بذلك تكون مانعة للتآكل (Corrosion Inhibiter) يتضـح فعل المانع هذا عند إضافة سليكات الصوديوم لمنع الماء الأحمر لتقليل الصدأ. إن السليكات تكون جل السـليكا (Silica Gel) ومركبـات كيميائيـة قابلـة للالتصاق بالإضافة إلى نتاج التآكل تمنع أو تقلل من التآكـل . وأن طبيعـة الايونات الموجبة تؤثر أيضاً على عملية التآكل . فوجود كميات أثر من أملاح النحاس أو أى معدن ثمين آخر فى ماء المنجم يؤدي إلى تعجيل تآكل أنبـوب الحديد .

فالحديد ومعادن عديدة أخرى تتآكل فى أملاح الأمونيوم بسرعة أكبـر مما فى أملاح الصوديوم ذات تركيز مشابه . فبعض أنواع مانعـات التآكـل تعطى حماية لمعدن الحديد وفى نفس الوقت تزيـد مـن تآكـل الخارصـين

والنحاس والنيكل لأنها تكون أيونات موجبة معقدة مع هذه المعادن ، أي تكون مركبات ذائبة مع هذه المعادن .

**درجة حرارة وسط التآكل :**

بصورة عامة يزداد التآكل بزيادة درجة الحرارة حيث يصبح الاستقطاب أقل بينما معدل انتشار المواد يكون أكبر . أن تقصف (انشطار) المعادن بواسطة الصودا الكاوية (Caustic Embrittlement) والذي هو نوع من التآكل بين حبيبات المعدن (Intergranular Corrosion) ويحدث مثلاً فقط عند الدرجات الحرارية العالية للمراجل البخارية ذات الضغط العالي.

فالمعدن الذي يتميز بالحماية الطبيعية نتيجة طبقة من الأكسيد غير الفعال يفقد هذه الحماية عند الدرجات الحرارية العالية . فالانتفاخات (Blistering) أو التقصف بواسطة الهيدروجين (Hydrogen Embrittlement) تزداد مع درجة الحرارة .

**موانع التآكل (Corrosion Inhibitors) :**

يمكن اعتبار مانع التآكل بأنه يعمل بشكل معاكس لفعل العامل المساعد الكيميائي . فهو يعرقل أو يوقف تفاعل التآكل . أن استخدام موانع التآكل هي إحدى الطرق لمعالجة عدد من مشاكل التآكل المختلفة .

إن هذه الموانع هي مركبات كيميائية عضوية ولا عضوية . فمعظم الموانع اللاعضوية مثل السليكات والكرومات والفوسفات والبورات تحد من عملية التآكل وذلك بتأثيرها على القطب الموجب وأن استعمال بعضها لا

ينصح به في ظروف معينة . فمثلاً الاستخدام غير الصحيح للكرومـــات قـــد يؤدي إلى تعجيل التآكل بدلاً من إيقافه .

فبوجود استقطاب الهيدروجين تؤدي إضافة الكرومات أو أية مؤكســـد آخر على قلة الاستقطاب وبالتلي زيادة تيار التآكل الكهربائي . أيضاً إذا كان المانع بكميات غير كافية لتكوين غطاء واق متكامل فوق القطب الموجب فإن المناطق الصغيرة المتبقية سوف تتآكل بسرعة متزايدة مؤيدة بذلك إلى تنقـــر المعدن .

كما تستخدم نترات الصوديوم القاعدية لوحدها أو مع موانع لا عضوية أخرى كالفوسفات لحماية خطـــوط الأنابيـــب ونـــاقلات المشـــتقات النفطيـــة والكيميائية كذلك مادة بنزوات الصوديوم تستخدم لحمايته الفولاذ الطري .

أيضاً فإن الجير المطفأ $Ca(OH)_2$ يعمل كمانع للتآكل بتأثيره علـــى القطب السالب بواسطة ترسيب كربونات الصوديوم من المياه التى تحوى على العسرة المؤقتة أو ثاني أكسيد الكربون الذائب . فالدقائق الغروانية لكربونات الصوديوم تكون فيها شحنة موجبة تؤدي إلى إنجذابها إلى منـــاطق القطـــب السالب حيث ترسبها يوقف أو يقلل التآكل .

إن موانع التآكل العضوية تعمل بطرق عديـــدة ومختلفـــة ، فـــالمواد الغراونية العضوية تكون طبقات واقية نتيجة التصاقها بسطح المعدن . المواد الكيميائية ذات الفعالية الســـطحية (Surface-Active Chemicals) التـــى تحتوى على مجاميع قطبية تعزز الانتشار والالتصـــاق المناســـب بالســـطح المعدني (وهى غير متأينة) ولكنها تكون غطاء على سطح المعدن . القواعـــد العضوية مثل الأمينـــات (Amines) والبريـــدين (Pyridine) والكـــوالينين (Quinoline) ومشتقاتها تكون أيونات موجبة تحتوى على مجاميع وجـــذور

ذات طبيعة طاردة للماء (Hydrophobic) وأن هذه الأيونات الموجبة تربط نفسها من خلال ذرة النيتروجين إلى المناطق السالبة لسطح المعدن .

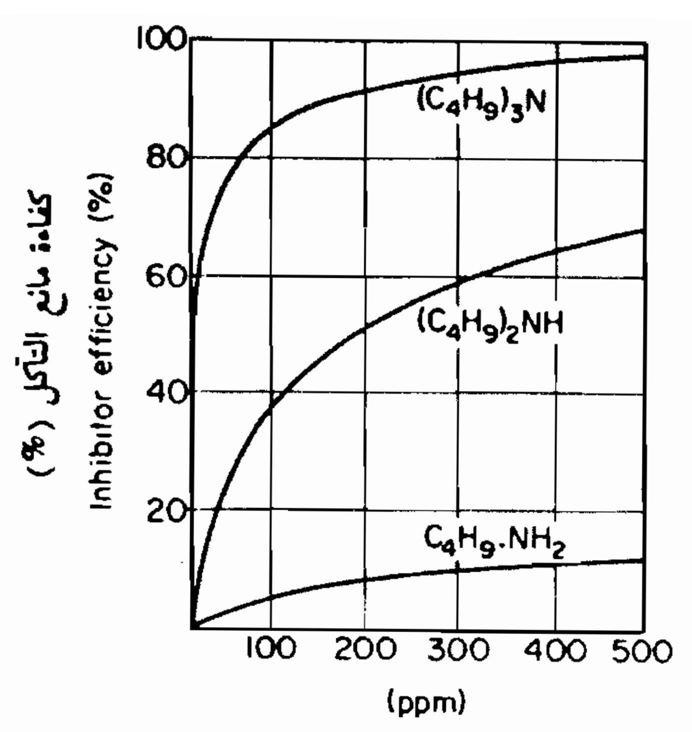
ولقد وجد أن كفاءة هذه الموانع يعتمد على عـدد ومعيـار الجـذور الهيدروكربونية . فالأمينات الأميلي الأوليـة ($C_5H_{11}NH_2$) هـى أفضـل كمانعات للتآكل من الأمينات الاثيلي الأولية ($C_2H_5NH_2$) فالزيادة فى حماية المعدن التى يمكن الحصول عليها سبب زيادة عدد جذور الاكـالي (Alkyl Radicals) موضحة فى الشكل التالي ، حيث أن أجزاء قليلة فى المليون من الأمينات الثلاثية تكفى للحصول على حماية تامة .

الأمينات ذات الأوزان الجزيئية العالية والمشتقة من الراتينج القلفونية (Rosin) كما موضح فى الشكل التالي هى موانع جيدة للتآكل .

$H_3C$, $CH_2NH_2$, $CH_3$, $CH$, $CH_3$, $CH_3$

Dehydroabietylamine

مانع تآكل أميني مشتق من الراتينجات القلفونية




**التركيز: جزء في المليون**

**مقارنة بين أمينات البيوتولي الإحادي والثنائية والثلاثية**

فالأملاح التى تذوب فى الزيوت النفطية مثل السترات ، والنافثينات والمشتقات الأخرى تستخدم كموانع للتآكل فى عملية تنظيف المعدن بمغطس حامضي (Acid Picking) .

الملح المتكون نتيجة تفاعل أمين راتينج القلفونية (Rosin Amine) مع خامس كلور الفينول (Pentachlorophenol) عندما يدخل فى تركيب الغطاء المستخدم للأنابيب المدفونة يقاوم أو يمنع التآكل الحادث بسبب البكتريا فى التربة .

المشتقات الأمينية الأخرى يمكن أن تفيد فى استعمالات معينة ، فمركب (2-hudroxypropyl Amine Nitrite) هو مركب غير متأين يوصى باستخدامه لمنع تآكل أواني القصدير بواسطة أنواع الصابون السائل

والمعقمات الفينولية ومعقمات زيت الصنوبر (Pine) والمحاليـل المركـزة للعوامـــل التبليليـــة أو الترطيبيـــة للأمونيـــوم الرباعيـــة . (Quaternary Ammonium)

بعض الموانع العضوية هى عوامل ذات فعالية سطحية وطبيعة أيونية سالبة تحتوى على مجاميع قطبية مثل الكبريتيـد وهيدروكبريتيـد والكحـول وبعض الحوامض فهي فى بعض الأحوال تعمل كمانع للأكسدة فتمنع تكـوين البروكسيدات والـ(Peracids) المسببة للتآكل .

## **مانعات التآكل للطور البخاري (Vapour Phase Inhibitors) :**

موانع التآكل للطور البخاري هى مواد تتبخر بسرعة وتكـون طبقـة واقية أو مانعة للتآكل . فهذه الموانع تستعمل لحماية خطوط بخار الماء عنـد وجود ثاني أكسيد الكربون أو حماية الفولاذ والحديد من التآكل نتيجة وجـود الرطوبة وثاني أكسيد الكبريت .

وبعض الأجزاء المعدنية يمكن حمايتها من التآكل الجوي وذلك بلفهـا بنوع من الورق المشبع بمانع التآكل للطور البخاري، فبدلاً من تغطية المواد المعدنية بطبقة من الزيت أو الدهن الشحمي (Grease) تلف بغطـاء مشـبع بالمانع . فعند خزن الآلات الطائرات الاحتياطية يوضع فى كل اسطوانية من الآلة بعض البلورات لمانع التآكل للطور البخاري وذلك عن طريـق فتحـة الإشعال بالشرر (Spacking Plug) فيها .

أما الأقسام الخارجية للآلات فتلف بورقة مغطأة بنوع من اللدائن ذات المسامية المخفضة وتحتوى على مانع من موانع التآكل للطور البخاري التى استعملت وبنجاح .

**السيطرة على التآكل :**

فيما يلي ملخص لبعض الأسس العامة للسيطرة على التآكل استخلصت من البنود المذكورة سلفاً :

**أولاً** : إن اختيار المعدن يجب أن لا يعتمد فقط على كلفته وتركيبه وإنما أيضاً على خواصه الكيميائية والوسط الذي يستعمل فيه . فلغرض تقليل التآكل إلى الحد الأدني يجب تخليص المعدن من الجهود الميكانيكية الموجودة فيه . وإذا كان المعدن نشطاً فيجب عزله من المعادن ذات الطبيعة السالبة . فعندما يتوجب تماس معدنين فإنه من الضروري أن يكون جهود أكسدتهم متقاربة أو متساوية قدر الإمكان . إن المساحة السطحية للمعدن الثمين الغير نشط يجب أن تكون أصغر من تلك للمعدن الموجب النشط . يمكن تقليل فرصة تنق المعدن وذلك بوضع واقية على كلا المعدنين .

**ثانياً** : يجب عزل أو منع الرطوبة ، فالأجزاء المعدنية المخزونة والمحفوظة فى لدائن منخفضة المسامية ومعها جل الالومينا أو السليكا تبقى محمية من التآكل لسنين عديدة . وفى حالة وجود رطوبة أو محلول الكترو ليتي فيجب استخدام مانع للتآكل .

**ثالثاً** : يجب السيطرة على حموضة أو قاعدية وسط التآكل حيث أن كل معدن يتميز بحد أدني للتآكل عند رقم هيدروجيني معين . فالحموضة الكلية يمكن تقليلها بكلفة قليلة جداً وذلك بإضافة كربونات الكالسيوم (Limestone) أو الجير المطفأ $Ca(OH)_2$ إلا أنه فى المياه الحامضية التى تحوى على حامض الكبريتيك تكون عملية التعادل بطيئة بسبب الذوبان البطئ لكبريتات الكالسيوم . إن رماد الصودا ($Na_2CO_3$) الأكثر غلاء يستخدم بشكل واسع ، إذا لم تكن السيطرة على الرقم

الهيدروجيني ذا نفع فيمكن تقليل التآكل باستخدام أغطية واقية أو خاملة ومعادن غير نشيطة .

**رابعاً** : عند تصميم الأجهزة المعدنية يجب تجنب التجميدات الحادة أو الإنحناءات أو صلات تراكب (Lap Joint) أو عوارض التى يمكن أن تؤدي إلى مناطق خاملة يتجمع فيها راسب (Sediment) أو قشور (Scale) .

إن مثل هذه الطريقة تتأثر بشكل أكبر بذلك النوع من التآكل التى تسببه الخلايا التركيزية .

## ثانياً : الطلاء الواقي :

الطلاء الواقي أو الطبقات الواقية المستخدمة لحماية المعادن من التآكل لها أهمية تطبيقية فى موضوع التآكل والحد منه . تستخدم هذه الطبقات للوقاية من التآكل وذلك بطلي سطح المعدن لمنع الاتصال المباشر بينه وبين المحلول الالكتروليتي حيث يؤدي هذا إلى تقليل التآكل بشكل ملموس .

ولكي يحدث التآكل هناك أربعة عوامل أساسية وضرورية :

1- طبيعة القطب السالب

2- طبيعة القطب الموجب

3- طبيعة المحلول الاكتروليتي

4- قيمة الجهد الكهربائي للمعدن

أن استعمال الطلاء الواقي يحول دون تكوين خلية كهروكيميائية ومن ثم يمنع التآكل . ويعتبر الطلاء جيداً للحد من التآكل إذا توفرت فيه مقاومة

جيدة ليس فطق ضد الرطوبة ولكن أيضاً ضد القلويات والأملاح والأحماض للاسباب التالية :

1. عند المناطق الموجبة للمعدن حيث انتشار ايونات الهيدروكسيل ($OH^-$) ، تتحد هذه الأيونات مع ايونات الصوديوم الموجود فى الماء لتكون محلول ضعيف للصودا الكاوية ($NaOH$).
2. عند المناطق السالبة من المعدن حيث انتشار ايونات الهيـدروجين ($H^+$) تتكون حوامض ضعيفة .
3. يتكون الحامض الضعيف من اتحاد أيـون الهيـدروجين ($H^+$)بأيونـات الكلوريد ($Cl^-$) لتكوين محلول ضعيف لحامض الهيدروكلوريك ($HCl$) .

لهذه الاسباب يجب أن يتصف الطلاء الواقي بمقاومـة جيـدة ضـد القلويات والحوامض . وفيما يلي نلخص بعض العوامل والأسباب التى تجعل الطلاء جيداً فى مقاومته للتآكل :

<u>أولاً :</u> يجب أن يكون للطلاء مقاومة جيد ضد الأحماض والقلويات والأمـلاح لأن هذه المواد موجودة فى الوسط الذي يسبب التآكل فمـثلاً يمكـن أن يكون الوسط صناعياً . يحتوى على كميات قليلة من هذه المواد لتسبيب التآكل .

<u>ثانياً :</u> يجب أن يكون للطلاء مقاومة جيدة ضـد الرطوبـة والاشـعة فـوق البنفسجية لأن الرطوبة العالية واشعة الشمس ذات تأثير ضار على هذه الطبقات الواقية .

<u>ثالثاً :</u> يجب أن يتميز الطلاء بمعامل التصاق جيد بسطح المعدن حيث بـدون هذه الطبقة يكون الطلاء غير نافع للاستخدام .

<u>رابعاً :</u> سهولة استخدام هذه الطبقات الواقية لطلاء سطح المعدن .

**خامساً :** عند استخدام الطلاء يجب أن يكون سمكة على الأقل 1.5 مل وذلك عند جفافه .

**سادساً :** معدل سرعة جفاف الطلاء عالية حتى لا يتأثر بالرطوبة والملوثات الهوائية التى تقلل معامل الالتصاق عند امتصاصها من قبل الطلاء ويؤدي ذلك إلى تقليل مقاومته نظراً لعدم اكتمال عملية الإنضاج (Curing) . يفضل استخدام طبقتين أو أكثر من الطلاء لتقليل مساميته وزيادة مقاومته وتقليل كلفة استخدامه .

مثال لهذا النوع من الأنظمة الواقية غطاء متكون من طبقة أولية غنية بالخارصين (Zinc-rich Primer) تغطي بطبقة صمغية من الفينيل (Vinyl Group) أو مادة البوكس (Epoxy) وبسمك كلي بحدود 0.02 إلى 0.025 ملم . وإن تنظيف سطح المعدن وتحضيره لعملية الطلاء لغرض حمايته من التآكل يعتبر عاملاً أساسياً مهماً . الأغطية الواقية تنجز الحماية الأحسن عندما يكون سطح الفولاذ جافاً ويكون قد نظف بالسفع الرملي لإزالة الشوائب والقشور والصدأ ثم يتبع طلاء ذي سمك بحد أدني يساوي 0.0125 ملم .

## كيفية اختيار الطلاء الواقي :

توجد عدة طرق لاختيار الطلاء الواقي ولكن إذا كان الاختيار لغرض الحماية من التآكل والحد منه أو لتطبيقات صناعية فإن عملية الاختيار يجب أن تعتمد على الخواص الهامة التالية :

1- مقاومة التآكل .

2- حجم المحتوى الصلب أى مقدار المحتوى الصلب حجماً فى الطلاء السائل أصلاً .

3- سمك الطبقة لكل غطاء .

4- عدد الأغطية أو الطبقات للحماية المثلى .

5- الكلفة الإجمالية للجهد والمواد .

6- عمر الخدمة المتوقعة أى فترة الاستخدام (Service Life) .

7- كلفة القدم المربع لفترة سنة من الخدمة ، ويعتبر هذا أهم عامل في اختيار الطلاء .

ويعتمد اختيار الطلاء المناسب وتحضيره بمواصفات معينة على الخبرة المكتسبة . بعض هذه الخبرة يمكن الحصول عليها من قابلية هذه الطبقات الواقية فى حماية المعادن تحت ظروف مختلفة . وتعتبر الطلية الأولية (Primer) الأساس فى نظام استعمال الطلاء الواقي حيث أنها تفيد فى عدة أغراض . أن الطلية الأولية والطلية الفوقية (Topcoat) التى تليها يجب أن تكونا من نفس المصدر أو المنشأ حيث أن بعض أنواع الطلية الأولية لا يتلائم مع أنواع أخرى من الطلاء الواقي . وفيما يلي بعض أنواع الطلاء الواقي والأكثر شيوعاً فى استعمال للحماية والحد من التآكل المعدني :

**1- الطلاء بالزيت (Oil Coatings) :**

تستعمل هذه الأنواع لطلاء الفولاذ المعرض للجو حيث يحتاج الفولاذ إلى تنظيف يدوي بواسطة فرشاة من السلك . تستخدم هذه الأنواع من الطلاء لأغراض الزينة حيث أن مقاومة قليلة ضد التآكل والمواد الكيميائية والتغطيس فى المحاليل والرطوبة العالية والخدش والاستعمال تحت الأرض . يستعمل هذا الطلاء فى الحالات التى لا تتوفر فيها طريقة مضبوطة لتحضير سطح المعدن .

## 2- الطلاء بالالكيد (Alkyed Coatings) :

تشبه فى الكثير من خواصها الطلاء الزيتي حيث تستعمل فى الوسـط المعتدل مع عدم استعمالها فى حالات التغطيس فى المحاليل أو فـى وجـود شوائب كيميائية . يجب استعمالها عندما لا تتوفر إمكانية الإعداد الأمثل لسطح المعدن.

## 3- الطلاء بالفينولات (Phenolic Coatings) :

تستعمل هذه الأنواع من الطلاء لحماية الهياكل الفولاذية المغطسة فى الماء أو فى وجود رطوبة عالية أو فى وجود أبخرة كيميائية نفاذة . تحتـاج بعض أغطية الفينولات المحسنة الصفات إلى عملية تجفيف بالحرارة وذلـك لإكمال نضوجها (Baking for Curing) . تتميز هـذه الأنـواع بمقاومـة كيميائية جيدة لذلك تستعمل لتبطين الخزانات مثلاً .

## 4- الطلاء بالأسفلت (Asphalt Coatings):

تستعمل فى حالات وجود أبخرة كيميائية أو مواد مسببة للتآكل فقط إذا لم يتعارض لونها الأسود مع الاستعمال ، أى فى حالة عدم وجود اعتـراض على لونها الأسود . ويجب عدم استعمالها عندما تكون فى تماس مع زيوت أو مذيبات حيث تذيب هذه المواد الأسفلت . يستعمل الطلاء بالأسـفلت بشـكل واسع للحماية تحت سطح الأرض وأيضاً بالنسبة لتغطية سـطوح المبـاني . وبوجه عام يكون الطلاء بسمك 1.6 ملم أو أكثر . توجد أربعة أنـواع مـن الطلاء بالأسفلت وهي :

أ- الأسفلت مع مذيب .

ب- مستحلب الأسفلت والماء .

ج- اسفلت مع زيت لتكوين طلاء راتينجي صقيل .

د- زفت يذاب قبل الاستعمال .

**5- الطلاء بقار الفحم (Coal tar coatings) :**

تستعمل بشكل مشابه للطلاء بالاسفلت ، وأنها متوفرة كمحلول زفـت قار الفحم يحتوى على مادة حشو أو بدونها . وتستعمل أيضاً وهى حارة على طلية أولية من قار الفحم . تتميز هذه الأنواع من الطلاء بأنها أقل مقاومة من أنواع الأسفلت بالنسبة للجو والحوامض .

**6- طلاء البلمرة المشتركة**

**(Acrylic and Styrene-Butadiene Copolymer) Coatings :**

إن هذه الأنواع متوفرة كمحلول أو مستحلبات . تسـتعمل المحاليـل لحماية الفولاذ فى المناطق ذات معدل تآكل متوسط بينما تستعمل المستحلبات لأغراض طلاء الزينة الجيدة .

**7- الطلاء بأستيرات الأيوكسي (Epoxy Ester Coatings) :**

تستعمل هذه الأنواع لأغراض الصيانة العامة للأجهزة الصناعية وهى منافسة للأنواع الزيتية والالكيدات (Alkyds) . تتميز بحفظها الجيـد للـون وهى أفضل بقليل فى مقاومتها الكيميائية من الالكيـدات (Alkyds) ولكنهـا تتكلس أسرع .

## 8- الطلاء بالمطاط الكلوري (Chlorinated Rubber Coatings) :

تتكون من المطاط المعالج بالكلور وملدنة بأنواع أخرى من الراتنجات والزيوت والالكيدات (Alkyds) . تتميز هذه الأنواع بمقاومتها الجيدة للمواد الكيميائية والأحوال الجوية والمناخية .

## 9- الطلاء الغني بالخارصين (Zinc Rich Coatings) :

هذه الأنواع من الطلاء تكون مخضبة (Pigmented) بشكل كبير بمعدن الخرصين وتحمي المعدن بتكوين طبقة موصلة كهربائياً بحيث تصبح ميكانيكية عازلة . يقدم معدن الخارصين حماية جلفانية للفولاذ مما يؤدي إلى ذوبان الخارصين بدلاً منه (Sacrificial Protection) . تكون سوائل حمل الدهان (Vehicle) أما عضوية أو لا عضوية .

أن قدرة الحماية لأنواع الطلاء الغنية بالخارصين تعتمد على سوائل حمل الدهان المستخدمة وهى المطاط المعالج بالكلور وراتينجات الأبوكسي (Epoxy Resin) والبولي فينيل (Polyoinyl) والبيوتورل (Butrual) ، أو زيوت مجففة . أن درجة إنجاز الحماية تعتمد على مقاومة سائل حمل الدهان المستعمل .

## 10- الطلاء باليورثين (Urethane Coatings) :

تتميز هذه الأنواع من الطلاء باستعمالاتها المتنوعة والواسعة مقارنة مع أى نظام طلائي آخر ، ولهذا فهي تعطي درجات مختلفة من الحماية ضد التآكل . هذا وتمتاز بمقاومة عالية ضد الخدش والصدمات . بعض أنواعها له مقاومة جيدة ضد التآكل والأنواع الأخرى ليست أفضل من أنواع الالكيدات (Alkyds) .

## 11- الطلاء بالفينيلات (Vinyl Coatings) :

تستعمل هذه الأنواع فى حالات التعرض للمواد الكيميائية والتغير فى الماء . تستخدم أنواع الطلاء بالفينيلات لمقاومة التعرض لمواد كيميائية فـــى الأجواء الكيميائية شديدة . هذا وأنها لا تحتاج إلى عامل مســاعد لانضـــاجها وتستخدم لتكوين طبقات ذات سمك نحيف وسمك يزيد على 0.0125 ملم . إن أنواع طلاء الفينيل على شكل محلول لها مقاومة عالية ومتميزة ضد التآكل.

## 12- الطلاء بالابوكسي (Epoxy Coatings) :

هذا الطلاء ذو صفات متنوعة وله مقاومة عالية ومتميزة ضد التآكـــل وأيضاً فيه صفات اللدانة والصلابة والالتصاق الجيد بسطح المعدن ومحتوى عال من المواد الصلبة . وهذه الأنواع من الطلاء لها عامل مساعد أميني أو بولي أميني (Amine or Polyamide Catalyzed) . وهى تستعمل لطلاء السطوح التجارية للمعادن .

إن أنواع طلاء الابوكسي ذات العامل المساعد الأميني تستعمل علـــى شكل طبقات سميكة نسبياً ولها مقاومة عالية للمواد الكيميائية والأحماض غير المؤكسدة . أما الأنواع ذات العامل المساعد البولي أميني فلها مقاومة أفضـــل للماء مقارنة بذات العامل المساعد الأميني أو الأنواع الأخرى من هذا الطلاء.

## 13- الطلاء بالمواد المقاومة للحرارة :

## (High-Temperature Coatings)

تستعمل الأنواع التالية بصورة عامة عند درجات الحرارة العالية :

- طلاء ذو قاعدة زيتية لدرجة حرارة 250° فهرنهيت .

- طلاء الألكيد (Alkyd) أو الفينول لدرجة حرارة من 200 إلى 300° فهرنهيت .
- نوع الكيد (Alkyd) المكيف لدرجة حرارة من 300 إلى 400° فهرنهيت .
- السليكونات لدرجة حرارة من 300 إلى 500° فهرنهيت .
- النوع اللاعضوي الغني بالخارصين لدرجة حرارة 700 إلى 800° فهرنهيت .
- سليكونات الالمنيوم لدرجة حرارة من 500 إلى 800° فهرنهيت .
- سليكونات الالمنيوم لدرجة حرارة من 800 إلى 1200° فهرنهيت .
- السيراميك السليكوني لدرجة حرارة من 1200 إلى 1800° فهرنهيت.

## 14- الطلاء المعدني بالرش (Metallized Coatings) :

هذه الأنواع بصورة عامة هى معدن مرشوش على سطح معدن آخر لحمايته ويستخدم لهذا الغرض بندقية رش خاصة . أنواع عديدة من المعادن مثل الخارصين ، الالمنيوم ، والفولاذ الذي لا يصدأ تستعمل بشكل واسع وترش وهى سائلة فوق الفولاذ المنظف بالسفع الرملي إلى درجة اللون الأبيض لغرض منع التآكل والحد منه . لهذا النوع من الطلاء صفة ضارة واحدة وهى أن طبقة الطلاء تكون مسامية وعليه يجب أن يوضع فوقه غطاء من طلاء الفينيلي أو الأبوكسي لسد هذه المسامات لغرض الحصول على الحماية المثلي.

## الأسئلة

1- عرف فرط الجهد الكهروكيميائي .

2- من الجدول فى هذا الفصل بين أيهما يتآكل باستعداد أكبر معدن النيكل أو معدن الكادميوم عندما يكونان فى تماس فى وسط مسبب للتآكل ؟

3- أعط خمسة عوامل مهمة لوسط مسبب للتآكل .

4- تحدث عن تأثير الأكسجين وثاني أكسيد الكربون فى تآكل الحديد .

5- هل المحلول المتعادل أقل سبباً للتآكل من محلول رقمه الهيدروجيني يساوي 18 فى حالة معدن الخارصين ، وفى حالة معدن الحديد ؟

6- ما هو المقصود بالفعل الموضعي ؟

7- ما هى المركبات الكيميائية المستخدمة للكشف عن تآكل الحديد ؟

8- صف ثلاثة أنواع من التآكل .

9- وضح تأثير بخار الماء ، الغازات ، الدخان ، والأملاح على التآكل الجوي .

10- أعط أسماء ثلاثة أنواع من موانع التآكل اللاعضوية وبين أسلوب عملها .

11- وضح مبادئ الحماية الكاثودية .

12- كيف يمكن جعل المعدن غير فعال (Passive) ؟

13- أن سرعة تآكل الفولاذ تساوي 300 ملجم/دسم$^2$ يوم وأن وزنه النوعي يساوي 7.86 ما هى قيمة سرعة التآكل بوحدات أنج / السنة ؟

14- أشرح الفرق فى طبيعة حماية الحديد بواسطة الغلونة أو الطلاء الكهربائي بمادة القصدير .

15- أعطى الخواص المهمة لمعدن الكروميوم والكادميوم والنيكل من ناحية علاقتها بالطبقات الواقية .

16- يستخدم الحجر الجيري (Limestone) أو الحجر الكلسي الطباشيري (Chalk) للسيطرة على الحموضة الكلية أو الرقم الهيدروجيني ، أكتب المعادلات الكيميائية عندما تضاف هذه المواد لحامض الكبريتيك .

# الباب التاسع
# صناعة البويات

# الباب التاسع

# صناعة البويات

**تحضير البويات :**

**تحضر البويات على اختلاف أنواعها من أربعة مكونات أساسية :**

1- **المادة الملونة (المخضب) :** وتستخدم لإعطاء اللون المطلـوب لطبقـة الدهان وإخفاء السطح المدهون .
2- **المادة الرابطة :** وتستخدم لربط حبيبات المادة الملونة ببعضها الـبعض وتلصقها بالسطح المدهون .
3- **المذيبات :** وهى الجزء المتطاير من الدهان والغرض منها إذابة المـادة الرابطة وتنظيم لزوجة الدهان .
4- **الإضافات :** تستخدم بكميات قليلة لتحسين خـواص أو إضـافة خاصـية جديدة لطبقة الطلاء .

**أولاً : المخضبات Pigments :**

وهى تمثل الجزء الأكبر من المحتوى الصلب للبويات ويعزى إليهـا لون طبقة الدهان وقدرته على إخفاء السطح المدهون وهى لا تذوب فى وسط الدهان بل تظل عالقة فيه . ويمكن تقسيم المخضبات إلى : مخضبات بيضاء – مخضبات ملونة – موسعات

## 1- المخضبات البيضاء White Pigments :

هى تعتبر الأساس فى تصنيع البويات ويعزي إليها العتامة وهى تغطية السطح المدهون وإخفائه وكذلك اختزال اللون عند استخدام مخضبات ملونة . وترجع عتامة المخضب الأبيض إلى الفارق فى معامل الانكسار له ومعامل الانكسار للوسط المستخدم فيه وتزداد درجة العتامة بزيادة هذا الفارق . وهناك خواص هامة يجب معرفتها عن المخضب الأبيض بجانب درجة العتامة مثل:

1- درجة البياض

2- نعومة الملمس

3- حجم الحبيبات

4- كثافته النوعية

5- امتصاصه للزيت

6- ثباته الكيميائي

وفيما يلي بعض من المخضبات البيضاء الأكثر استخداماً فى مجال صناعة البويات :

### 1- ثاني أكسيد التيتانيوم Titanium dioxide :

تركيبه الكيميائي ($TiO_2$) وهو مركب غير نشط لا يتأثر بالمذيبات والأحماض والقلويات ولا يتأثر بالضوء ولا يؤثر على وسط الدهان أثناء التخزين ويستخدم بكثرة فى تصنيع جميع أنواع الدهانات . ويوجد ثاني أكسيد

التيتانيوم فى صورتين بلورتين (الروتيل والاناتاز) ويعد الروتيـل الأجـود والأكثر استخداماً لقوة تغطيته وقوة تخضيبه للوسط وكونه لا يتجير ويحضر ثاني أكسيد التيتانيوم بطريقتين .

ونجد فى طريقة الكبريتات يتم طحن الخام طحناً جيداً ثم يـذاب فـى حمض الكبريتيك المركز ويرشح من الشوائب ثم يرسب بالتجفيف ثم يرشـح ويخفف ويطحن جيداً . وفى طريقة الكلوريد يتم تفاعل الخام مع الكلور فـى وجود الكربون ليتحول إلى كلوريد التيتانيوم ثم يحرق فى وفرة من الأكسجين ليتحول إلى ثاني أكسيد التيتانيوم .

## 2- أكسيد الزنك Zinc Oxide :

تركيبه الكيميائي (ZnO) وهو مركب نشط ويحد ذلك من اسـتخدامه فى البويات الصناعية لتفاعله مع الحموضة التى قد توجد فى وسـط الـدهان فيقلل من مرونة الدهان . ولا يستخدم أكسيد الزنك إذا زادت حموضة الوسط عن 30-40 (ملي جرام هيدروكسيد بوتاسيوم لكل جرام من الوسط) . ومـن ميزاته إنه يساعد طبقة الدهان على الاحتفاظ بلونها ومقاومة أشـعة الشـمس والإصفرار وكذلك يخلصها من التلصق كما أنه يلعب دوراً فى منـع تآكـل الأسطح الحديدية . كثافته النوعية 5.6 ومعامل انكسـاره 2.1 وامتصاصـه للزيت 12-18 .

## 3- الليثوبون Lithopon :

هو متراكب من كبريتيد الزنك وكبريتات الباريوم ($ZnS + BaSO_4$) ويستخدم أساساً فى البويات المستحلبة فهو ذو عتامة جيدة ولون أبيض جيد . كثافته النوعية 4.3 ومعامل انكساره 1.8 وامتصاصه للزيت 12-15 .

**4- أكسيد الانتيمون Antimone Oxide :**

تركيبه الكيميائي ($Sb_2O_3$) وقدرته على التغطيــة تماثــل الليثبــون ويستخدم فى تحضير البويات المعوقة للحريق مخلوطاً مع المطاط المكلــور كوسط الدهان . وكثافته النوعية 5.7 ومعامل انكساره 2.1 وامتصاصه للزيت 12-14 .

**5- أبيض الرصاص White lead :**

تركيبه الكيميائي [$2PbCO_3.Pb(OH)_2$] ويسمى كربونات الرصاص القاعدية وهو مركب نشط كيميائياً ولذا لا يستخدم مع أوساط الدهان الحامضية ويتفاعل أيضاً مع الكبريت الموجود فى الأجواء الصناعية فيغير لون الدهان . ويحد أكثر من استخدامه كونه سام لإحتوائه على عنصر الرصاص . وكثافته النوعية 6.7 ومعامل إنكساره 1.9 وامتصاصه للزيت 8-15 .

**6- سيلكات الرصاص القاعدية Basic lead silicate :**

تركيبه الكيميائي [$2PbOSO_3 + 2PbOSiO_2$] وهو مثــل أبــيض الرصاص من حيث نشاطه الكيميائي والســمية ويتســخدم عــادة مخلوطــاً بمخضبات بيضاء أخــرى . وكثافتــه النوعيــة 4 ومعامــل إنكســاره 1.8 وامتصاصه للزيت 15 .

**7- كبرتيات الرصاص القاعدية Basic lead sulphate :**

تركيبه الكيميائي $[PbSO_4.Pb(OH)_2]$ وهو مخضب رخيص الـثمن ولا يستخدم وحده بل مخلوطاً بمخضبات بيضاء أخرى . وكثافته النوعية 6.3 ومعامل إنكساره 2 وامتصاصه للزيت 10-14 .

**8- فوسفات الزنك Zinc phosphate :**

تركيبه الكيميائي $[Zn_3(PO_4)_2.2H_2O]$ وهو مخضب يستخدم كثيـراً فى البويات البادئة وبويات البطانة للأسطح الحديدية لما له من خواص مثبطة للصدأ ممتازة . ويكثر استخدامه أيضاً فى الـدهانات بيضـاء اللـون وذات الألوان الفاتحة لما يضفى عليها من جمال اللون وكونه غير سـام . كثافتـه النوعية 5.2 ومعامل انكساره 2.1 وامتصاصه للزيت 12-14 .

**ويمكن تقسيم المخضبات الملونة إلى قسمين :**

**أولاً : المخضبات الغير عضوية الملونة :**

وهى تنقسم بدورها إلى عدد من المجموعات نذكر منها :

**1- ألوان الكروم :**

وتتميز بثبات شديد للضوء ويوجد منها ثلاث أنواع :

**أ- كروم الرصاص :**

وتركيبه الكيميائي $(XPbCrO_4.yPbSO_4)$ ويتدرج لونه من الأخضر إلى البرتقالي . ويرجع تغير اللون إلى تغير نسبة الكرومات (X) إلى نسـبة الكبريتات (Y) فكلما زادت نسبة (X) كلما اقترب اللون إلى البرتقالي وكان

اللون قوياً وأكثر ثباتاً . وهو مخضب رخيص السعر شديد العتامة ذو مقاومة عالية للمذيبات ويحد من استخدامه كونه سام لوجود عنصر الرصاص .

**ب- كروم الملبيدات :**

تركيبـــه الكيميـــائي ($XPbCrO_4.yPbMoO_4.ZPbSO_4$) لونـــه قرموزي ذو عتامة عالية وثبات شديد للضوء وقوة تلوين عالية ولكنها مرتفعة الثمن وسامة.

**جـ- كروم الزنك :**

تركيبـــه الكيميـــائي ($4ZnO.K_2O.4CrO_3.3H_2O$) ولونهـــا بـــين الأخضر والأصفر وهو مخضب نشط كيميائياً ويدخل فى تصـــنيع البويـــات البادئة المناعة للتآكل لاحتوائه على الزنك .

**2- مخضبات الكادميوم :**

تركيبها الكيميائي ($XCdS + yCdSe$) وتتدرج ألوانها من الأصـــفر إلى الأحمر الداكن ولها ثبات شديد للضوء وقوة تغطية عالية ومقاومة جيـــدة للكيماويات ولكنها غالية الثمن .

**3- المخضبات السوداء :**

وأشهر هذه المخضبات هو أسود الكربون Carbon Black وله ثبات كيميائي ويعيبه ميله للتجمع ويوجد منه عدة أنواع :

أ- أسود القنوات :

ويصنع بحرق الغاز الطبيعي حرقاً غير كاملاً ولونه يميل للبني الداكن ويميزه قوة التلوين ويعبه امتصاصه الزائد للزيت .

ب- أسود الأفران :

ويصنع بحرق الزيت الطبيعي فى الأفران حرقاً غير كاملاً ولونه يميل للأزرق ويميزه سهولة تبلله بالوسط ورخص ثمنه ويعبه ضعف التلوين .

جـ- السناج :

ويصنع بحرق قطرن الفحم حرقاً غير كاملاً ولونـــه أســـود حقيقـــي ويميزه قوة التلوين ويعيبه طفوه فوق سطح طبقة الطلاء .

د- الجرافيت :

ويوجد فى صورة بلورية ولونه رمادي ويعبه ضعف التلوين .

4- المخضبات الزرقاء :

**ويعرف منه نوعان :**

أ- أزرق الازورد :

وهو عبارة عن سليكات الألومنيوم والصوديوم ولونه أزرق داكن نقى ويميزه ثباته الشديد للضوء ومقاومته للمذيبات والقلويات ورخص ثمنه ويعبه ضعف تلوينه وتحلله بالأحماض .

**ب- أزرق بروسيا :**

وهو عبارة عن حديدوسيانيد الحديديك $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ . ويميــزه ثباته للضوء ومقاومته للأحماض ويعبه تحلله بالقلويات وملمسه الصلد وميله لاختزال ألوان داخل العبوة .

**5- المخضبات الحمراء :**

وأشهرها أحمر الرصاص (السلقون) وتركيبه الكيميائي $Pb_3O_4$ أكسيد الرصاص ويستخدم فى تحضير بادئ مانع الصدأ لحماية الأســطح الحديديــة وهو مخضب نشط كيميائياً رخيص الثمن عالي الكثافة يميل للترسيب فى قاع العبوة .

**6- مساحيق المعادن :**

تستخدم مساحيق بعض المعادن كمخضبات ولكن يحتاج انتشارها فى الوسط إلى طرق غير عادية ويوجد عدد من مساحيق المعادن ذات القيمة فى مجال البويات نذكر منها .

**أ- مسحوق الألومنيوم :**

وهو من أهم مساحيق المعادن ويستخدم أما فى صورة وريقات دقيقــة أو فى صورة مسحوق ناعم . وتستخدم الوريقات الدقيقة بعد معالجة ســطحها لتحسين انتشارها فى الوسط لتعطي دهان ثنائي اللــون ذو مظهــر جميــل . ويستخدم المسحوق الناعم مخلوطاً مع بعض المخضبات العضوية لتحضــير بويات السيارات (المتاليك) .

**ب- مسحوق الزنك :**

ويستخدم مسحوق الزنك فى تحضير البويات البادئة المانعة للتآكل خصوصاً للأسطح الحديدية . ولكن يعيبها ضعف انتشارها فى الوسط وترسبها فى قاع العبوة .

**جـ- مسحوق البرونز :**

ويستخدم مسحوق النحاس وسبائك منه مع معادن أخرى مثل الزنك والقصدير والانتيمون لتحضير العديد من الألوان لطلاء الأسطح المختلفة .

**د- مسحوق الرصاص :**

ويستخدم فى تحضير البويات البادئة ليعطي حماية عالية ومستمرة للأسطح الحديدية . ولكن يعيبها كثافتها العالية مما يؤدي إلى ترسبها فى قاع العبوة .

**هـ- مسحوق الذهب :**

ويستخدم فى بويات الكتابة وفى أغراض الديكور وفى تلوين الصور والبراويز ويستخدم فى صورة أوراق رقيقة جداً أو فى صورة مسحوق ناعم.

## ثانياً : المخضات العضوية الملونة :

**ويوجد منها ثلاثة أنواع :**

**1- اللاكات Lakes :**

تحضر بترسيب صبغات النسيج فى صورة أملاح معدنية على سطح هيدرات الألومنيوم المحضرة حديثاً . وهى مخضبات شفافة ضعيفة التلوين تتأثر بالحرارة العالية وتستخدم فى تحضير بويات الديكور .

**2- التونرات Toners :**

تحضر بترسيب صبغات النسيج فى صورة أملاح غير ذائبة لبعض المعادن ولكن فى عدم وجود هيدرات الالومنيوم . وهى أقوى تلويناً من اللاكات ويعيبها ضعف مقاومتها للقلويات .

**3- الألوان المخضبة Pigmentary Colours :**

وهى عبارة عن مركبات عضوية لها ألوان ولا تذوب فى وسط الدهان. ويوجد منها العديد من الأنواع مثل مخضبات الفثالوسيانين والبنزيدين والطولويدين .

**ثالثاً : الموسعات Extenders :**

وهى عبارة عن مخضبات لا تؤثر على لون طبقة الدهان ، أى مخضبات عديمة اللون وسبب ذلك أن معامل انكسارها يساوى تقريباً معامل أنكسار وسط الدهان . وتنحصر قيمتها فى خفض سعر الدهان ولا تقوم بأى وظيفة من وظائف المخضبات مثل التغطية والتلوين ويمكن اعتبارها مواد مالئة (filters) . ويوجد العديد من الخامات الطبيعية التى يمكن استخدامها كموسعات أو مخضبات عديمة اللون فى الوسط مثل :

**أ- كربونات الكالسيوم (السبيداك) :**

وتركيبه الكيميائي $CaCO_3$ ويوجد فى الطبيعة على صورة كتل صخرية يحضر منها السبيداك بالطحن . ويحضر فى الصناعة بمعالجة الجير بثاني أكسيد الكربون ويغسل الناتج ويجفف ويطحن . وكربونات الكالسيوم

نشطه كيميائياً وتستخدم فى البويات الغير لامعة والبويات المستحلبة وفى بويات البطانة وفى تحضر المعجون .

**ب- الكاولين :**

ويسمى أيضاً الطمي الصيني وتركيبه الكيميائي سيليكات الألومنيوم $(Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O)$ ويستخدم بنسب صغيرة فى البويات البادئة الغير لامعة وفى البويات المستحلبة .

**جـ- كبريتات الباريوم :**

وتوجد فى الطبيعة فى صورة صخور (الباريت) وتركيبها الكيميائي $(BaSO_4)$ . ويحضر صناعياً بتفاعل كلوريد الباريوم مع حمض الكبريتيك المخفف ويطلق عليها اسم (الأبيض الثابت) وملمسها أنعم من الباريت وتنتشر فى الوسط بصورة أسهل . وتتميز كبريتات الباريوم برخص ثمنها ومقاومتها للأحماض والقلويات والكيماويات . ويعيبها ارتفاع كثافتها وميلها للترسيب .

**د- سيلكات الماغنسيوم :**

وتوجد فى الطبيعة على صورة (الاسيستين) وتركيبها الكيميائي $Mg_3Ca(SiO_3)_4$ وتستخدم فى تحضير البويات الخارجية والبويات البادئة . وتتميز بمقاومتها للترسيب . أو على صورة بودرة التلك $Mg_2H_2(SiO_3)_4$ وتستخدم فى بويات البطانة .

**س- الميكا :**

وتوجد فى الطبيعة على صورة كتل سهلة التفكك إلى طبقات رقيقة وتركيبها الكيميائي $K_2O.2Al_2O_3.6SiO_2.2H_2O$ وتطحن جيد قبل

الاستخدام . وتتميز بقاومتها للحرارة والضوء والكيماويـات وتسـاعد علـى عملية انتشار المخضب فى وسط الـدهان وتسـتخدم بكثـرة فـى البويـات المستحلبة.

**ص- الدولوميت :**

ويوجد فى الطبيعة وهو عبارة عن خليط مـن كربونـات الكالسـيوم وكربونات الماغنسيوم وهو نشط كيميائياً ويستخدم فى البويات الغير لامعة . ويميزه أنه يساعد على إنسيابية الدهان .

**ع- السيليكا :**

ويستخدم السيلكا دقيقة حجم الحبيبات فقط فى مجال البويات وتعـرف هذه الخامة باسم (السيليت) وتركيبها الكيميائي ($SiO_2$) وتستخدم فى البويات البادئة وفى بويات البطانة الغير لامعة . وتتميز بأنها تسـاعد علـى تنظـيم لزوجة الدهان .

**المواد الرابطة Binder or Film Formers :**

وهى مواد عضوية وتعتبر المسئولة عن تكوين طبقـة الـدهان عـن طريق ربط حبيبات المخضب ببعضها البعض ولصق هذه الطبقـة بالسـطح المدهون وأيضاً هى المسئولة عن معظم الخواص الفيزيائية لطبقة الدهان مثل البريق والمرونة والصلادة ومقاومة الخدش والكيميائية مثل المقاومة للمذيبات العضوية والماء والأحماض والقلويات ويمكن تقسيم المواد الرابطة إلى قسمين رئيسين :

**أولاً : مواد رابطة غير متحولة Non-Convertible Binders .**

**ثانياً : مواد رابطة متحولة Convertible Binders .**

وكل منهما يوجد منه ما يستخلص من مصادر طبيعية أو ما يستخلص من خامات طبيعية ويحور بطرق كيميائية أو ما يحضر كلية بطرق كيميائية . وإليك أمثلة لبعض هذه الراتنجات واستخداماتها .

## أولاً : المواد الرابطة الغير متحولة :

وهى راتنجات طبيعية أو مطورة أو مصنعة وتتميز بأنها تجف بمجرد تطاير المذيبات وتكون شريحة متماسكة دون حدوث أى تفاعل كيميائي ولذلك يمكن إزالة الطلاء الجاف باستخدام نفس المذيب .

### أ- مواد رابطة غير متحولة من أصل طبيعي :

وهى مواد راتنجية لها القدرة على تكـوين طبقـة دهـان متماسـكة وتستخلص من أصول نباتية أو حيوانية وتستخدم لربط مكونات الدهان ومـن أمثلتها الجمالكة والقلفونية والمطاط والصمغ والشمع .

### ب- مواد رابطة غير متحولة من أصل طبيعي ومطوره :

وهى راتنجات طبيعية تحور بطرق كيميائية من أجل إضـافة مزايـا خاصة إليها ومن أمثلة ذلك نترات السليلوز واسـترات السـليلوز والمطـاط الحلقي والمطاط المكلور .

### جـ- مواد رابطة غير متحولة مصنعة :

وهى راتنجات يتم تحضيرها معملياً من مواد أولية ولها نفس خواص الراتنجات الطبيعية أو تتفوق عنها ومن أمثلتها راتنجات الأكريليك المتعـدد

وكلوريد الفينيل المتعدد وخلات الفينيل المتعدد وتستخدم فى تحضير البويات المستحلبة بأن تشتت هذه الراتنجات فى الماء وعند الجفاف وبعد تبخر الماء تنصهر حبيبات الراتنج المشتتة مع بعضها البعض مكونة طبقة متماسكة عديمة الذوبان فى الماء رغم عدم حدوث أى تفاعل كيميائي .

## ثانياً : المواد الرابطة المتحولة :

وهى عبارة عن راتنجات يحدث لها بلمرة أثناء عملية الجفاف عن طريق تفاعلها مع أكسجين الهواء أو الرطوبة المحيطة بها أو بالحفز الحراري أو الحفز الكيميائي محدثه نوعاً من الترابط الشبكي ينتج عنه تغير فى الخواص الطبيعية والكيميائية . ويوجد العديد منها :

### أ- مواد رابطة متحولة طبيعية :

وهى عبارة عن راتنجات من أصل نباتي أو حيواني لها القدرة على البلمرة بإحدى الطرق السابقة مكونة طبقة طلاء متماسكة . ومن أشهر هذه الأنواع الزيوت النباتية الجفوفة وبعض أنواع زيوت الأسماك . والزيوت الدهنية حيوانية أو نباتية عبارة عن ثلاثي جليسريد الأحماض الدهنية المختلفة ويختلف عن آخر فى نوع وكمية الأحماض الدهنية الداخلة فى تركيبه .

وتنقسم الزيوت من حيث الجفاف فى الهواء إلى زيوت جفوفه مثل زيت بذرة الكتان وزيت التال الصيني وزيت التنج وزيوت شبه جفوفه مثل زيت زهرة الشمس وزيت الصويا ولهذان النوعان أهمية فى صناعة البويات ولكن الزيوت الغير جفوفة مثل زيت القطن وزيت الخروع فهي لا تستخدم كمواد رابطة وقد تستخدم كمواد ملدنة . وتعود خاصية الجفاف فى الزيوت

إلى وجود روابط غير مشبعة فى الحامض الدهني تتأكسد بفعل أكسجين الهواء ثم تتبلمر وتجف مكونة طبقة طلاء متماسكة .

**ب- مواد رابطة متحولة من أصل طبيعي ومطورة :**

وهى راتنجات طبيعية متحولة مثل الزيوت الجفوفة ومطورة بطرق كيميائية لكي تجف بصورة أسرع معطية طبقات طلاء ذات خواص كيميائية وفيزيائية جيدة . ومن أمثلتها الزيوت المحورة بالتسخين والزيوت المحورة بالاستيرين والزيوت المحورة بالاكريليك والزيوت المحورة بالايزوسيانات .

**جـ- مواد رابطة متحولة مصنعة :**

وهى راتنجات متحولة تحضر معملياً من مواد أولية مثل راتنجات الايبوكسي وراتنجات عديدة اليوريثان وراتنجات عديد الاسترو راتنجات الفينول وراتنجات اليوريا – فورمالدهيد والفينول فورمالدهيد .

## المذيبات :

المذيبات هى الجزء المتطاير من وسط الدهان ولا تدخل فى تركيب طبقة الطلاء النهائية . وتضاف إلى البويات لإذابة المادة الرابطة وضبط لزوجة الدهان بما يناسب التنفيذ وكذلك جعل طبقة الطلاء منتظمة السمك . وتعتبر المذيبات هى المسئولة عن الجفاف المبدئ لطبقة الطلاء بتطايرها . وتستخرج مذيبات البويات من البترول أو قطران الفحم وتختلف المذيبات عن بعضها البعض فى تركيبها الكيميائي وقوة إذابتها ودرجة تطايرها .

**وتصنف المذيبات حسب درجة وسرعة تطايرها إلى :**

1- **مذيبات سريعة التطاير** : وهى مذيبات معدل تطايرها أقل من 7 .

2- **مذيبات متوسطة التطاير** : ومعدل تطايرها من 7 إلى 35 .

3- **مذيبات بطيئة التطاير** : معدل تطايرها أكبر من 35 .

ويعرف معدل التطاير على أنه النسبة بين زمن تطاير المذيب إلى زمن تطاير الايثير (معدل التطاير – زمن تطاير المذيب – زمن تطاير اللايثير) .

**<u>وتصنف المذيبات من حيث تركيبها الكيميائي إلى :</u>**

ومن ناحية التركيب الكيميائي للمذيبات فهي تصنف إلى : الهيدروكربونات الأليفاتية – الهيدروكربونات الأروماتية – الكحولات – الإثيرات الكيتونات – الأسترات – النيتروبارافينات – كلوريدات – الهيدروكربون .

## <u>إضافة البويات Paint Additives :</u>

وهى عبارة عن مواد كيميائية تضاف بكميات صغيرة جداً من 0.005-0.1% حسب نوع الدهان والغرض من استخدامه . وتستخدم الإضافات لتحسين أو إضافة بعض الخواص أو من أجل خفض الكلفة . وللإضافات أنواع وأغراض كثيرة نذكر منها .

### <u>1- المجففات Driers :</u>

وهى عبارة عن أملاح معدنية للأحماض العضوية وعادة ما يكون العنصر المعدني من العناصر متعددة التكافؤ مثل (Co, Mn, Pb, Fe, Zr) .

وتمتاز العناصر المعدنية ذات التكافؤ المتعدد بقدرتها على التحول بسهولة من تكافؤ إلى آخر حاملة بين طياتها الأكسجين لتعطيه لطبقة الطلاء .

وتضاف المجففات لتسرع من عملية الجفاف وتستخدم فقط للبويات التي يكون المواد الرابطة فيها أساسها الزيوت أى تجف بالأكسدة فى الهواء لذا تزيد التهوية الجيدة ودرجة الحرارة من عمل المجفف . ويجب أن يذوب المجفف فى وسط الدهان أو يكون مع ناتج يذوب فيه .

وينصح عادة باستخدام خليط من المجففات ويراعى عند اختيار المجففات ضبط نسبتها وعدم استخدام زيادة منها مع التأكد من عدم تفاعلها مع المخضب أو ادمصاصها على سطحه . ويمكن تقسم المجففات حسب دورها فى عملية الجفاف إلى :

(أ) **مجفف أولي** : وهو القادر على إتمام عملية الجفاف وحده مثل Co, Mn.

(ب) **مجفف ثانوي** : وهو يضاف إلى المجفف الأولي لتحسين خواص الجفاف مثل Pb, Ca, Zr .

## 2- مانع تكوين القشرة السطحية Antiskining Agents :

يحدث أثناء تخزين البويات الزيتية أن تتكون قشرة جلدية فوق السطح بسبب عملية الأكسدة ويستخدم لمنع هذه الظاهرة مواد تضاف للبويات لمنع عملية التأكسد داخل العبوة وعدم تكوين القشرة السطحية كما أنها تفيد فى ثبات لزوجة الدهان فتمنع تغلظ قوامها أثناء التخزين ومن أمثلة هذه المواد : راتنجات الفينولات ، ميثيل-ايثيل- كيتوأوكزيم ، بيوتيل الدهيد أوكزيم .

### 3- موانع الترسيب Antisettling Agents :

نتيجة لفارق الكثافة بين المخضب والوسط الحامل يحدث الترسيب فى قاع العبوة أثناء التخزين . وتستخدم لمنع هذه الظاهرة مواد تعمل على إحداث كثافة خادعة للوسط مثل الشموع والبنتون وبعض مشتقات السليلوز وتستخدم هذه المواد أيضاً فى معالجة الانسيابية الزائدة والتى تؤدي إلى ارتخاء طبقة الدهان .

### 4- موانع الطفو Antifloating Agents :

يحدث الطفو نتيجة لتحرك بعض جزيئات المخضب على سطح طبقة الطلاء أثناء جفافها وذلك بسبب قلة كثافتها . ولمنع هذه الظاهرة تستخدم مواد تعمل على التأثير على التوتر السطحي أثناء تطاير المذيب فتمنع عملية الطفو.

### 5- موانع الرغوة Antifoaming Agents :

تحدث الرغوة غالباً وبكثرة فى البويات المستحلبة أثناء عملية التحضير أو التقليب أو التجفيف بالمذيبات . وتستخدم مواد مثل السليكونات لمنع الظاهرة من خلال تأثيرها على التوتر السطحي .

### 6- مواد تساعد على الانتشار Dispersing Agents :

تستخدم مواد مثل أملاح الصوديوم والأمونيوم للكربوكسيلات البوليمرية لفصل حبيبات المخضب عن بعضها البعض حتى لا يحدث التكتل وضعف الانتشار فى وسط الدهان .

وتعتمد فكرة عمل المواد المشتتة على ادمصاصها على سطح حبيبات المخضب فتعمل على تنافرها عن بعضها البعض فتنتشر فى وسط الدهان . ويوجد منها أنواع ويصلح النوع الواحد لعدد محدود من ا لمخضبات وقد يستخدم خليط من المواد المشتتة للمخضب الواحد .

## 7- مؤخرات الحريق Fire retardants :

قد توضع بعض الإضافات التى تعمل على تأخير الحريق وتعتد فكرة إعاقة الحريق أما على استخدام مواد تعمل على انتفاخ وتورم طبقة الطلاء محدثة رغوة بتأثير الحرارة تعمل على حماية السطح المدهون مثل ثنائي الكيل فوسفات وثنائي فينيل جوانيدين . أو باستخدام مادة غير عضوية مثل التيتانيوم فوسفات أو الزنك فوسفات تنحصر بتأثير الحرارة مكونة سطح غير قابل للحريق . ويوجد أيضاً بعض أنواع المخضب والمواد الرابطة التى تساعد على تأخير الحريق .

## 8- المواد الحافظة Preservatives :

تتعرض البويات المستحلبة والبويات التى أساسها الماء للتعفن أثناء التخزين وبعد عملية الدهان . ولمنع تجمع الكائنات الدقيقة التى تحلل وسط الدهان العضوي فتعمل على خفض اللزوجة وتغير اللون وحتى ظهور رائحة العفن تستخدم مواد قاتلة أو مانعة لنمو هذه الكائنات مثل مركبات الزئبق وبعض مركبات الفينول .

## 9- المواد الماصة للأشعة فوق البنفسجية U.V. Absorbers :

الاشعة فوق البنفسجية تتسبب في تدمير أوساط الدهان وخاصة التي تحتوى على روابط غير مشبعة حيث تعمل على تكسير هذه الروابط بالأكسدة بأكسجين الهواء . وتؤثر الأشعة فوق البنفسجية على بعض أنواع المخضبات فتحدث بهتاناً وتغير في اللون . لذا تضاف للبويات التي تتعرض لأشعة الشمس بعض المواد مثل بنزوات الزنك أو المنجنيز لتعمل على امتصاص الاشعة فوق البنفسجية الضارة لطبقة الدهان .

## 10- منظم اللزوجة Viscosity Control :

تضاف بعض المواد مثل أكسيد المنجنيز أو البولي أميد أو بعض أنواع الزيوت الكثيفة إلى البويات لتجعل لزوجة الدهان عند الدرجة المطلوبة والمناسبة لطريقة التنفيذ والغرض منها .

## 11- الملدنات Plasticizers :

تستخدم الملدنات مع بعض أنواع اللاكيهات ومع الأوساط الرابطة غير المتحولة والتى تجف فقط بتطاير المذيب ومع بعض بويات الأفران لتزيد من مرونة طبقة الطلاء . ويشترط فيها أن تكون متطايرة وتمتزج كاملاً بجميع مكونات طبقة الطلاء وأن تتمتع بثبات كيميائي . ومن أمثلة هذه المواد زيت الخروع وزيت الكافور والشموع المكلورة . ولكل نوع من الأوساط الرابطة ما يناسبه من المواد الملدنة .

## تصنيع البويات Paint Manufacture :

**تمر صناعة البويات بالخطوات الآتية :**

1- خلط المخضبات والمواد المالئة مع كمية بسطية من الوسط الحامل لعمل عجينة ذات قوام مناسب .

2- طحن العجينة لتكسير أى تجمعات من المخضبات ودمج وتبليل كل حبيباته بالوسط الحامل .

3- تخفيف العجينة بالوسط الحامل والمذيبات إلى القوام المناسب .

4- تلوين البويات بإضافة المخضبات الملونة مع التقليب .

5- تنقية وتعبئة البويات .

### 1- الخلط Mixing :

وهى عملية غاية فى الأهمية والغرض منها تجانس البويات . وتستخدم عمليات الخلط (التقليب) فى تجفيف الراتنجات لعمل الورنيشات أو فى خلط الزيوت ببعضها أو بالراتنجات أو فى خلط المخضبات والمواد الموسعة بالمواد الرابطة أو فى خلط الإضافات بالبويات أو فى إضافة المذيبات أو المجففات إلى

## 2- تنقية وتعبئة البويات :

الغرض من التنقية هو تخليص الدهان من أى شوائب قد تنشأ من عمليات التصنيع أو تجمع (تكتل) المخضب أو تهلم المادة الرابطة أو بسبب تكوين تجلدات سطحية من سائل الدهان . وتتم عملية التنقية بواحدة أو أكثر من الطرق الآتية :

- استخدام مناخل ناعمة من 80-120 ميش .
- استخدام أجهزة الترشيح بالضغط من خلال نسيج ضيق من البولي بروبلين أو الصوف .
- استخدام طريقة الترسيب .
- استخدام مطحنة ذات اسطوانة واحدة .

وبعد ذلك تتم التعبئة يدوياً أو آلياً طبقاً للحجم أو الوزن المطلوب .

## تطبيقات البويات Paint Applications :

هناك العديد من الطرق التى تستخدم فى تنفيذ عمليات الطلاء ولكل طريقة استعمالاتها الخاصة .

الطلاء بالفرشة – الطلاء بالرول – الطلاء بمسدسات الرش – الطلاء بالدفق – الطلاء بالترسيب الكهربائي .

# الأسئلة

1- أذكر المكونات الأساسية فى صناعة البويات .

2- تكلم عن :

أ- المخضبات البيضاء .

ب- المخضبات الملونة .

ج- الموسعات .

3- أذكر مع الشرح المخضبات الغير عضوية والعضوية الملونة ؟

4- أشرح بالتفصيل المواد الرابطة ؟

5- أكتب مذكرات عن :

أ- المجففات .

ب- مؤخرات الحريق .

ج- منظم اللزوجة .

# الباب العاشر

# الصبغات وصباغة الألياف

# الباب العاشر

# الصبغات وصباغة الألياف

## (1) الأصباغ والشروط الواجب توافرها فيها :

الصبغة هى المادة التى يمكنها أن تضفى لونها على مــادة أخــرى ، ويجب أن تتوافر الشروط الآتية فى أى صبغة :

1- أن تكون لها قابلية معينة للجسم الذي تجرى صــباغته ، ويجــب أن تعلق الصبغة بهذا الجسم ، وأن تنفذ إلى داخله ثم لا تتركه بســهولة بعد ذلك .

2- أن تكون ذات لون كثيف بحيث يكفى جزء ضئيل منها لإعطاء اللون للجسم الآخر .

3- أن تكون ذات صفات ثبات معينة ضد تــأثير العوامــل الكيميائيــة والطبيعة المختلفة (الثبات للضوء واللغسيل ...ألخ) .

## استخدام الأصباغ :

تستخدم الأصباغ فى وجوه متعددة منها صباغة المنسوجات والجلــود والفرو والشعر والأغذية والمشــروبات والأخشــاب واللــدائن (البلاســتيك) والزيوت ومواد الطلاء والتصوير الضوئي ، ويعتبر استخدام الأصباغ لتلوين المنسوجات أهم هذه الاستخدامات على الإطلاق .

**تركيب الأصباغ :**

الأصباغ هى فى الغالب مركبات عضوية تحضـــر مـــن المركبـــات الموجودة فى قطران الفحم (coal tar) بطرق كيميائية معقـــدة ، وقبـــل أن ندخل فى دراسة كيمياء الصباغة والأصباغ يجدر بنا أن نأخذ فكرة ســـريعة عن منشأ الألوان وكذلك علاقة التركيب الكيميائي باللون .

**(2) طبيعة الألوان :**

تسبب مجموعة الموجات الكهرومغناطسية والتى تتـــراوح أطوالهـــا الموجية بين 4000–8000 انجستروم (1 انجستروم = $10^{-6}$) عند ســـقوطها على العين الإحساس بالضوء الأبيض ، ويتكون الضوء الأبيض الذي تـــراه العين من ألوان هى الأحمـــر والبرتقـــالي والأصـــفر والأخضـــر والأزرق والبنفسجي ، وتسمى هذه الألوان بألوان الطيف .

| I.R | | U.V |
|---|---|---|
| أشعة تحت الحمراء | أحمر أصفر أخضر أزرق بنفسجي | أشعة فوق البنفسجية |
| لا تراها العين | أشعة تراها العين | لا تراها العين |
| | 8000A 4000A | |

وتظهر لنا مادة ما بيضاء اللون سمحت بنفاذ أو انعكاس كـــل ألـــوان الطيف . وبالعكس تبدو لنا مادة ما ملونة إذا امتصت لون أو أكثر من ألـــوان الطيف وسمحت بانعكاس أو نفاذ باقي الألوان خلالها .

ويبين الجدول التالي للعلاقة بين اللون الممتص واللون الـــذي يظهـــر للعين . يسمي كل لونان أمام ببعضـــهما فـــى الجـــدول لونـــان متكـــاملان Complementary colours .

| الطول الموجي (انجستروم) | اللون الممتص | اللون الذي يظهر للعين |
|---|---|---|
| 4300-4000 | بنفسجي | ليموني |
| 4900-4300 | أزرق | أصفر أو برتقالي |
| 5100-4900 | أخضر مزرق | أحمر |
| 5300-5100 | أخضر | أحمر مزرق |
| 5600-5300 | ليموني | بنفسجي |
| 5900-5600 | أصفر | أزرق |
| 6100-5900 | برتقالي | أزرق مخضر |
| 7300-6100 | أحمر | أخضر مزرق |

**التأثير الباثوكرومي Bathochromic effect :**

فى الجدول السابق إذا حدث انتقال فـــى شـــريط امتصــــاص المـــادة Absorption bands فى الإتجاه من البنفسجي إلى أحمر (طـــول مـــوجي قصير) طول موجي طويل سمي هذا الانتقال انتقال بـــاثروكرومي ويســـمي التأثير الذي يحدثه هذا الانتقال فى اللون (من الليموني إلى الأخضر المزرق) تأثير باثروكرومي .

**التأثير الهيبسوكرومي Hypsochromic effect :**

وبالعكس إذا حدث انتقال فى شريط الامتصاص فى الإتجاه العكســـي من الأحمر إلى البنفسجي وبالتالي فى اللون مـــن الأخضـــر المـــزرق إلـــى الليموني سمي ذلك انتقال هيبوسوكرومي .

## (3) العلاقة بين التركيب الكيميائي واللون :

### 1- نظرية ويت White Theory :

أول قواعد العلاقة بين التركيب الكيميائي واللون وهذه القواعد هى :

**أولاً** : حتى يصبح مركب كيميائي ما ملوناً يجب أن يحتوى على مجموعة كروموفور Chromophore (الكروموفور - مجموعة مسببة للون) .

والمجموعات الآتية تعتبر ما فى الجدول التالي كروموفورات :

| المجموعة | الصيغة |
|---|---|
| مجموعة الآزو | -N=N |
| مجموعة الكربونيل | -C=O |
| مجموعة النترو | -N=O |
| مجموعة النتروز | -N=O |
| مجموعة الإثيلين | C=C |
| مجموعة الكربامينو Carbamino | C=N |
| مجموعة الكربيم | C=N |
| مجموعة ألازومثين | CH=N |
| مجموعة النتريل | -C=N |

**ثانياً** : سمي ويت الجسم الذي يتكون نتيجة لارتباط الكروموفور مجموعة أروماتية حلقية Aromatic System الكروموجين Chromogene أى أن الكروموجين هو التركيب الأساسي للصبغة .

**مثال :**

$$C_6H_5-N=N-C_6H_5$$

أزو بنزين (أصفر برتقالي)

أنثراكينون (أصفر باهت)          ثالث نيترو بنزين (عديم اللون تقريباً)

**ثالثاً** : حتى يصبح الكروموجين صبغة لابد وأن يحتوى على مجموعة اوكسوكروم Auxochrome أو أكثر . وهى المجموعة التى تساعد على تقوية اللون . والجدول التالي يوضح المجموعات التى لها صبغة الأوكسوكروم Auxochrome Character .

| المجموعة | الصيغة |
|---|---|
| مجموعة أمينو | $-NH_2$ |
| مجموعة أكليل امينو ، أريل أمينو | -NHR |
| مجموعة ثنائي الكليل امينو ، أريل أمينو | -NR |
| مجموعة الهيدروكسيل | -OH |
| مجموعة الكوكسي | -OR |
| مجموعة السلفونيك | $-SO_3H$ |
| مجموعة الكربوكسيل | -COOH |
| مجموعة الهالوجين | -Cl, Br |

ومعظم هذه المجموعات مشتق كما هو واضح من مجموعات الأمين

والهيدروكسيل ، ولا يعطى الأوكسوكروم بمفرده من الحلقة الأرومية أى لون فمثلاً المركبات الآتية عديمة اللون .

$NH_2$ — الانيلين Aniline

OH — الفينول Phenol

ولكن إذا تواجد مجموعة الكروموفور ومجموعة الأوكسوكروم معاً فى وجود حلقة بنزين أو أكثر فإنه يحدث عمقان :

(أصفر الأنيلين)

حامض البكريك (أصفر)

النيلة Indigo (أزرق)

اليزارين (أزرق)

ثنائي بنزويل إيثيلين
Dibenzoylethylene

وقد أحرزت نظرية ويت نجاحاً كبيراً فى شرح العلاقة بين تركيب الجزئ ولونه . إلا أنها فشلت فى تفسير ظهور اللون فى بعض الصبغات مثل ثلاثي فينيل الميثان التى اكتشفت بعد ذلك . Triphenyimethane كما يتضح من المثال الآتي :

بارا وسانيلين
Pararosariline

بارا فوشن
Parafuchsine

فحسب نظرية وييت لا يحتوى جزئ البارافوشين على أن كروموفور فما هو السبب فى ظهور اللون فى مثل هذه الحالات ؟ وقد أدى ذلك إلى ظهور :

## 2- نظرية الكينون Quinone Theory :

وضع نيتزيكي Nietzki هذه النظريات فى عام 1888 لتفسير ظهور اللون فى صبغات ثلاثي فينيل الميثان وثنائي الميثان ، مثلاً أعطى نيترزيكي صبغة البارافوكسين (البرافوشين) التى كان قد وضع لها التركيب السـابق ، المعادلة التركيبية الآتية :

وقد استطاعت هذه النظرية أن تفسر ظهور اللون فى صبغات ثنـائي وثلاثي فينيل الميثان ، إلا أنه قد صادفتها صعوبات أهمها : أن صبغات ثلاثي فينيل الميثان وثنائي فينيل الميثان التى تفترض هذه النظرية وجود التركيـب الكينوني بها لا تعطى التفاعلات للكيتونات .

## 3- نظرية الرباط المزدوج :

على أثر فشل نظرية ويت ونظرية الكينون فى تفسير كل الحقـائق ، وضعت هذه النظرية التى تشرح مصدر اللون فى الجزئـي بوجـود ربـاط مزدوج أو ثلاثي فيه إلا أن هذه النظرية سرعان ما تداعت عنـدما اكتشـف

جومبرج (سنة 1900) مادة ملونة لا تحتوى على مجموعة بها رباط مزدوج أو ثلاثي وهى راديكال ثلاثي فينيل الميثيل Triphenyl Methyl Radical

راديكال ثلاثي فينيل الميثيل
(أصفر اللون)

ثلاثي فينيل الميثان
(عديم اللون)

### 4- نظرية فيزنجر – دلتي :

وضعت هذه النظرية فى عام 1924 وأهم الفروض التـــى افترضـــها هذان العالمان أن ظهور اللون منشأة وجود Coordinative Unsaturated Atoms مثلاً افترضا ظهور اللون فى مركب كالبارافوكسين إلى وجود أيون الكربونيوم .

وتعتبر ذرة الكربون هنا Coordinativeiy Unsat Atom ونظـــراً لضيق المجال هنا فسوف لا ندخل فى تفاصيل هذه النظرية .

Coordinatively Unsaturated Atoms

## 5- النظرية الحديثة Modern Theory:

تفترض أحدث النظريات أن المادة الملونة هـى المـادة التـى بهـا الكترونات باى π يمكن أن تتأثر بأقل كمية من الطاقة ، وعلى التحديد تتـأثر بكميات الضوء light quaita وتنتقل هذه الإلكترونات من مدار ذو مسـتوى منخفض فى الطاقة إلى مدار أكثر ارتفاعاً عن طـرق امتصـاص الطاقـة الضوئية .

كما تفترض هذه النظرية أن جزئ الصبغة فـى حالـة Rosenance بحيث يصبح له أكثر من شكل للطاقة الضوئية Extreme Form وهذا هـو الذي يسبب سهولة امتصاص π Electrons للطاقة الضوئية مما يسهل مـن انتقال هذه الالكترونات من مستوى طاقة أقل إلى مستوى طاقة أعلى حيـث أنها فى حالة دوران مستمر حول الالكترونات وافترضت أيضاً أن أى رابطة ثنائية تكون من نوعين من الروابط الأولي سيجما σ والأخرى باى π .

كما تفترض أيضاً أن جزئ الصبغة فى حالة استقطاب Polarisation وذلك نتيجة لوجود مجموعة الكروموفور وهى مجموعة جاذبة للالكترونـات Electron attracting وكذلك مجموعة الأكسوكروم وهى مجموعة طـاردة للالكترونات Electron repelling ويساعد على تحرك الالكترونـات بـين هاتين المجموعتين وجود مجموعة من الروابط الثنائية فـى وضـع تبـادلي Congugated double bonds وهذا يفسر الدور الذي تلعبه المجموعـات الحلقية فى ظهور اللون .

**وباختصار لابد لظهور اللون من وجود :**

1- مجموعة جاذبة للالكترونات (مجموعة كروموفورية) .

2- مجموعات من الرابطات المزدوجة التى تسـاعد علـى الاسـتقطاب Polarisation .

3- مجموعة طاردة للالكترونات (مجموعة أكسو كرومية) .

**ويتضح ذلك من الأمثال الآتية :**

$$C_6H_5-CH{=}CH-C_6H_5$$

أ- عديم اللون

$$MeO-C_6H_4-CH{=}CH-C_6H_4-OMe$$

ب- عديم اللون

$$(H_3C)_2N-C_6H_4-CH{=}CH-C_6H_4-N(CH_3)_2$$

جـ- أصفر باهت

$$O_2N-C_6H_4-CH{=}CH-C_6H_4-NO_2$$

ء- أصفر باهت

استقطاب Polarization ↓

$$H_3C{=}C_6H_4{=}CH-CH{=}C_6H_4{=}N^{(+)}(O^{(-)})_2$$

## صباغة الألياف السيليلوزية :

### الصباغة :

هى مجموعة العمليات التى تؤدي إلى تلوين ألياف النسيج عن طريق صعود الصبغة من حمام الصباغة إلى هذه الألياف . ومعظم الأصباغ ذات قابلية أو ميل للألياف Substantivity وقابلية الصبغة هى قدرتها على الصعود إلى الألياف من محلول مائي مما يستبب فى نقص كمية الصبغة فى الحمام وزيادتها على الألياف بنفس الكمية .

وتعتمد عملية الصباغة على طبيعة الأليــاف وكــذا علــى الصــفات الكيميائية والطبيعية للصبغة أو الصبغات المستخدمة . وأسهل طريقة لدراسة الأصباغ واستخدامها فى الصناعات هى المبنية على أساس طريقة الأستخدام ونوع الألياف والتى تقسم الأصباغ تبعاً لها إلى :

**الأصباغ تستخدم لصباغة الألياف السيليولوزية :**

(1) أصباغ مباشرة Direct Dyes:

عادية

ثابتة للضوء

تعالج بعد الصباغة بأملاح النحاس .

تثبت بعملية ازيتة وازدواج علــى الخامــة (أصــباغ ديازو) .

(2) أصباغ الكبريت Sulphur Dyes .

(3) أصباغ الأحواض Vat Dyes .

(4) أصباغ الأحواض الذائبة (أند ديجوسول) Indigosols .

(5) أصباغ الآزو الغير ذائبة (النافتولات والقواعد) Azoic Dyes .

(6) الأصباغ القاعدية Basic Dyes .

(7) أصباغ الأكسدة Oxidation Dyes .

(8) ملونات البجمنت Pigment Colour .

(9) الأصباغ النشطة كيميائياً Reactive Dyes .

**الأصباغ التى تستخدم لصباغة الألياف الحيوانية :**

(1) الأصباغ الحامضية Acid Dyes .

(2) أصباغ الكروم Chrome Dyes .

(3) أصباغ المعقدات الفلزية Metal Complex .

(4) الأصباغ النشطة كيميائياً Reactive Dyes .

(5) أصباغ الأحماض Vat Dyes .

(6) أصباغ الأحماض الذائبة Indingoes of Dyes .

(7) الأصباغ القاعدية Basic Dyes .

**الأصباغ التى تستخدم لصباغة حرير الأسيتات والألياف الصناعية :**

(بولي استر – بولي اميد – بولي اكريليك) .

(1) الأصباغ المعلقة Disperse Dyes .

(2) بعض الصبغات الأخرى التى تنتمي إلى المجموعة أ أو ب .

**صباغة الألياف السيليلوزية :**

(القطن – الحرير الصناعي – الفسكوز (الفيران) – الكتان – ....إلخ)

**أولاً : الصباغة بالصبغات المباشرة :**

يتكون السيليلوز كما سبق ذكره من جسيمات صغيرة متبلورة تتخللها مسافات بينية غير متبلورة ، وتتم عملية الصباغة فى حالة الصبغات المباشرة على خطوات كالآتي :

1- تنتفخ الألياف عن طريق تسرب الماء إلى المسافات البينية ، وتختلف الألياف السيليلوزية فى درجة انتفاخها بالماء عن بعضها البعض . فمثلاً ينتفخ رايون الفسكوز انتفاخاً كبيراً بمقارنته بالقطن .

2- تدخل جزئيات الصبغة أو المواد الكيميائية الأخرى إلـــى المســـافات البنية ، وتسمى هذه العمليات انتشاراً Diffusion وكلما زاد انتفـــاخ الألياف كلما زاد عدد جزئيات الصبغة التى تتسرب بالانتشـــار إلـــى داخل مسافاتها البينية ، وكلما أمكــن للأليـــاف أن تســـمح بـــدخول الجزيئات الأكبر حجماً من الصبغة .

3- بعد ذلك تحدث عملية ادمصاص Adsorption لجزيئـــات الصـــبغة على السطح الداخلي للألياف (يقصد بالسطح الداخلي مجموع اسطح المسافات البينية الداخلية) .

4- أخيراً يحدث امتصاص ثم يحدث نوع من الارتبـــاط بـــين جزيئـــات الصبغة والسلاسل السيليلوزية عن طريق قوى فان درفال Van der Wals Forces وكذا عن طريق تكون الرباطات الهيدروجينية بـــين الصبغة وسلاسل السيليلوز كما فى الرسم التالي :

$O_3S^-$ $SO_3^-$ N=N N=N NH HN H H OH OH O O cellulose cellulose OH OH OH OH

صبغة الكونغو

رسم تخطيطي يوضح كيفية تكون الروابط الهيدروجينية بين صبغة أحمر الكونغو وسلسلة من الألياف السليولوزية

وتستخدم الصبغات المباشرة لصباغة الألياف السليلوزية من محلول يحتوى فى الغالب على كربونات الصوديوم وملح جلوبر (كبريتات الصوديوم) أو ملح الطعام ، أى أن عملية الصباغة تتم مباشرة دون الحاجة إلى عامل خاص يثبت الصبغة على الألياف السيليوزية ، كما هو الحال فى الصبغات القاعدية ، وهذا هو السبب فى تسمية هذه المجموعة بالصبغات المباشرة .

**تقسيم الصبغات المباشرة :**

**تقسم الصبغات المباشرة كما سبق أن ذكرنا إلى :**

(1) صبغات مباشرة عادية .

(2) صبغات مباشرة عادية .

(3) صبغات مباشرة تعالج بأملاح النحاس .

(4) صبغات مباشرة تؤزيت وتظهر على الخامة (صبغات الديازو) .

**(أ) الصبغات المباشرة العادية :**

تستعمل لصباغة القطن ورايون الفسكوز بطريقة سهلة واقتصادية . وذلك فى الحالات التى لا تتطلب درجات عالية الثبات . وهناك أنواع منها تمتاز بقدرتها على تغطية عيب التقليم فى رايون الفسكوز . وأهم أنواع استخدام الصبغات المباشرة العادية هى صباغة وطباعة الأقمشة الرخيصة (الشعبية) ، كما يمكن استخدامها أيضاً لطابعة الصوف والحرير وصباغة الجلد والورق .

**الطريقة التكنولوجية للصباغة :**

يختلف حمام الصباغة تبعاً لعمق اللون المطلوب ، ويتكون فى الغالب من :

0.2-5%  صبغة (حسب اللون المطلوب وحسب كثافة اللون) .

5-20%  ملح جلوبر متبلور (النسبة المئوية منسوب لوزن القماش) .

1-2%  كربونات صوديوم لا مائية .

0.25-0.50% عامل تساوي Aibatex BO or Uitravon W

وتختلف عملية الصباغة من حالة إلى أخرى تبعاً لنوع الصبغة ونوع الخامة والماكينات المستخدمة .

وتبدأ عملية الصباغة عادة عند درجة حرارة تتراوح بين 40 و 50°م ثم ترتفع درجة حرارة الحمام إلى الغليان خلال 10 دقائق وتستمر عملية الصباغة فى هذه الحمام (قرب درجة الغليان) . لمدة تتراوح بين 45 دقيقة وساعة . (وفى حالة الأقمشة السميكة تغمر الأقمشة فى الحمام وهو عند الغليان مع تنظيم إضافة الملح فى هذه الحالة على ثلاث دفعات) .

أهم العوامل التى تؤثر على عملية الصباغة بالصبغات المباشرة :

**1- تأثير إضافة كربونات الصوديوم ومواد التساوي :**

إضافة كربونات الصوديوم تعمل على زيادة انتفاخ الألياف السيليلوزية وبالتالي على زيادة تغلغل الصبغة داخل المسافات البينية فى الخامات كما تساعد على درجة تعليق الصبغة بحمام الصباغة Degree of Dispersion درجة التعليق ، وفى بعض الأحيان يمكن استخدام فوسفات ثنائي الصوديوم

بدلاً من كربونات الصوديوم وأحياناً أخرى يمكن الاستغناء عنها نهائيـاً (إذا كانت قابلية الصبغة على الألياف عالية) .

أما بالنسبة لمواد التساوي فهي عبارة عن مواد تتحـد مـع الصـبغة مكونة مركب معقد Complex compound تكون سرعة انتشاره أقل مـن سرعة انتشار الصبغة داخل الحمام . وهذا المركب غير ثابت حيـث يتفكـك مرة أخرى على سطح الألياف معطياً الصبغة بمفردها – وعامـل التسـاوي بمفرده أى أن عامل التساوي يعمل على تقليل سرعة صعود الصـبغة علـى الألياف وهذا يساعد على توزيع الصبغة بشكل متجانس على هذه الألياف ومن أمثلة هذه المواد Albatex BO, Utravon W .

## 2- تأثير تركيز الصبغة Dye Concentration :

أجريت بعض التجارب لمعرفة أثر تركيز الصبغة على نسبة الاستنفاذ (Exhaustion) ودرجة ارتباطها بالألياف فوجد أن بإجراء التجارب نجد أن عند 100°م حرارة ، واستعمال 1 جم من القطن و1 جم من ملح الطعام فـى 350 مم لتر ماء مع استعمال صبغة Direct Blue Sky B .

ويلاحظ أنه كلما زاد تركيز الصبغة فإن حمـام الصـباغة المطلقـة (المنتشرة) بالمحلول وتدمص على سطح الألياف (ترتفـع) ولكـن الكميـة المستنفذة للداخل تقل أى أن فى محلول مخفف من الصبغة فإن نسبة الصبغة بالألياف تكون أكبر منها فى محلول أكثر تركيز من الصبغة (المخففة) ولذلك فإن نسبة المحلول تلعب دورها للغاية فى عملية الصباغة (L.R) .

## 3- تأثير الأملاح الإلكتروليتية Effect of Electrolytes :

إن إضافة الأملاح الالكتروليتية إلى حمام الصباغة ذات أهمية كبيرة وخاصة بالنسبة للصبغات التى لها قابلية ضعيفة – للألياف السليلوزية ولذلك سنقوم بدراستها فيما يلي :

**أ- تأثير إضافة الأملاح الالكتروليتية إلى حمام (فى حالة عدم وجود درجة الحرارة) حرارة منخفضة :**

توجد الصبغات المباشرة فى محاليلها على هيئة تجمعات جزئية تعرف باسم (micells) حيث تختلف درجة التجمع من صبغة لأخرى نظراً لاختلاف التركيب الكيميائي للصبغات .

وقد وجد أن درجة التجمع لجزيئات الصبغة تزداد بزيادة الوزن الجزيئي للصبغة وتزيد أيضاً بزيادة تركيز الالكتروليتات فى حمام الصباغة فيقل انتشار الصبغة وبالتالي تقل سرعة عملية الصباغة (عند درجة حرارة منخفضة) (30–40) يرجع تأثير الكتروليتات فى زيادة درجة تجمع جزيئات الصباغة فى المحلول إلى تأثيرها على درجة ذوبان نفسها التى تخفض بدرجة كبيرة فيساعد ذلك على ترسيب جزيئات الصبغة فى الحمام وتميل إلى تكوين تجمعات من الصبغة (micelles) .

**ب- تأثير إضافة الالكتروليتات أثناء عملية الصباغة (ميكانيكية الصباغة) (فى درجة حرارة مرتفعة) :**

عند غمر السيليلوز فى الماء يكتسب شحنة سالبة كما أن معظم الصبغات الذائبة توجد فى محاليلها المائية فى صورة متأينة :

$$D\text{-}SO_3Na \rightleftharpoons D\text{-}SO_3^{(-)} + Na^{(+)} \quad ......(1)$$

وحسب نسبة مجموعات الإذابة $SO_3$– بجزئ الصبغة تزيـد درجـة الذوبان أو العكس (كذلك الشحنات السالبة التى توجد عليها) ويؤثر ذلك على نسبة الملح اللازم إضافته إلى حمام الصباغة . وحيـث أن أيـون الصـبغة $D.SO_3$ يحمل شحنة سالبة (–) ، وأيضاً السيليلوز فى الماء يحمـل شـحنة سالبة (–) إذن يحدث تنافر بينهما ولإتمام عملية الصباغة لابد من الـتخلص من هذا التنافر بإضافة الألكتروليتات مثل ملح الطعام .

وحسب المعادلة (1) يعمل التفاعل دائماً إلى تحقيق إتزان دينـاميكي يتساوي فيه سرعة التفاعل الطردي مـع التفاعـل العكسـي ومـع إضـافة الألكتروليتات (ملح الطعام) يحدث له تأين أيضاً كما فى المعادلة .

$$NaCl \rightleftharpoons Cl^{(-)} + Na^{(+)} \quad ......(2)$$

إذن تزداد أيونات الصوديوم الموجبة (+) فى حمام الصباغة فيميـل التفاعل بالمعادلة الأولي (1) إلى الاتجاه العكسي ... أى أن تزيـد جزيئـات الصبغة الغير متأينة وتقل ايوناتها فتتخلص بذلك من الشـحنة السـالبة (–) ، على أيونات الصبغة بعد تحويلها إلى جزيئات متعادلـة . كمـا أن أيونـات الصوديوم الموجبة (+) تدمص كذلك على السطح الخارجي للسيليلوز فتعادل الشحنة السالبة عليه . وبذلك يختفى بذلك التنافر بين الصبغة والسيليلوز .

وهنا تعمل قوى الجذب الطبيعية (الروابط الهيدروجينية وقـوى فـان درفال) بعد اختفاء التنافر بين الصبغة والسيليلوز على جذب جزيئات الصبغة المتعادلة إلى الألياف المتعادلة وتتم بذلك عملية الصباغة التى يمكن تسـميتها (ميكانيكية الصباغة) .

## 4- تأثير درجة الحرارة Effect of Temperature :

وجد أنه بارتفاع درجة الحرارة تزداد قابلية الصبغة للأليـاف حتـى تصل إلى أعلى درجة لها عند درجة الحرارة المثلى حسـب نـوع الصـبغة

المستخدمة أثناء عملية الصباغة . كما نجد أنه إذا زادت درجة الحرارة عند الدرجة المثلى للصبغة يحدث انخفاض فى قابلية الصبغة للألياف .

ووجد أيضاً أن درجة الحرارة المثلى لمختلف الصبغات تتراوح بين 40-90°م وتحدد درجة الحرارة مدى انتشار الصبغة فى المحلول حيث أثبتت الدراسات أن الصبغات التى توجد فى محاليلها على شكل جزيئات درجة الحرارة المثلى لها تتراوح بين 50-60°م . أما الصبغات التى تتجمع فى المحلول فدرجة الحرارة المثلى لها تتراوح بين 85-90°م .

ولقد أتضح أنه بارتفاع درجة الحرارة يقل التجمع لجزيئات الصبغة أى أن بارتفاع درجة الحرارة يحدث ما يلي :

1- انتفاخ للألياف السيليلوزية Swlling .

2- أتساع للمسافات البينية Pores (مسامية) .

3- زيادة فى سرعة الجزيئات فى المحلول .

4- تكسير لتجمعات الصبغة إلى جزيئات مفردة .

5- يقل امتصاص جزيئات الصبغة على المحلول .

6- سهولة نفاذية جزيئات الصبغة إلى داخل مسام الألياف .

7- سهولة ارتباط جزيئات الصبغة بالألياف وتتكون روابط فإنـذر فـال وروابط هيدروجينية .

وقد وجد أن درجة الحرارة المثلى التى يحدث عندها أعلى نسبة استفاد للصبغة هى 60°م لمعظم الصبغات لذلك فإن عملية الصباغة تبدأ عادة عند درجة حرارة أقل من 60°م وترتفع تدريجياً حيث يساعد ذلك على نفاذ الصبغة داخل الألياف بانتظام وتساوي ومن ثم فإن تركيز الصبغة على السطح الخارجي للألياف يقل وعلى ذلك فإن الألياف تكون فى حالة استعداد لادمصاص كمية أخرى بعد امتصاص الكمية السابقة .

## 5- تأثير زمن الصباغة Effect of dyeing time :

من الناحية العملية فإن عملية الصباغة أو استنفاذ عملية الصباغة من الحمام يتم فى الدقائق الأولى من عملية الصباغة خصوصاً فى طرق الصباغة المستمرة حيث تتم هذه العملية فى حوالي (3-5) دقائق ولكن فى هذه الفتـــرة البسيطة تكون الصبغة مدمصة فقط على سطح الألياف الخارجي ولكن لكـــي تنفذ الصبغة داخل الألياف تحتاج لفترة زمنية أطول وعموماً فـــإن عمليـــات الصباغة فى ماكينة الجيجر Gigger Machine فإن تحديد الـــزمن يعتمـــد أساساً على سرعة استفاد الصبغة من الحمام ويمكن تنظـــيم ذلـــك بمعرفـــة منحنيات الاستنفاذ للصبغة المستخدمة من الكتالوج الخاص بها .

وعندما تبدأ هذه المنحنيات فى الاقتراب من الوضع الأفقي لاســـتنفاذ الصبغة (أى تتم عملية الاستنفاذ بشكل بطئ) نجد أن معظم الصـــبغات لكـــي تصل إلى هذا الوضع الأفقي تحتاج إلى (45-60) دقيقة .

## 6- صفات الصبغات Dye Quality :

المقصود بها هو قدرة الصبغة على الهجرة من مكان إلى آخر علـــى الألياف وهى تحدد مدى إمكانية الحصول على صباغة متجانســـة متســـاوية وتعتمد قدرة الصبغة على الهجرة من مكان لآخر على سطح الخام على درجة قابليتها للألياف Affinity فكلما زادت قابلية الصبغة للألياف كلما قلت قدرة الهجرة والتساوي لها .

وقد قسمت الصبغات المباشرة على أساس قدرتها على التساوي إلـــى المجموعات التالية .

**المجموعة (A)** : صبغات تساوي نفسها بنفسها على الأليـــاف أى أنهـــا ذات صفات هجرة وتساوي جيدة .

**المجموعة (B)** : صبغات لا تتساوى بمفردها على الألياف ويمكن التحكم فى تساويها بتنظيم إضافة الأملاح أثناء الصباغة .

**المجموعة (C)** : صبغات لا تتساوى بمفردها على الألياف وحساسة لإضافة الأملاح لذا ينظم رفع الحرارة معها للمساعدة على تساوى صعودها على الخامة .

## <u>الطرق العملية لاستخدام الاصباغ المباشرة :</u>

**إن الصبغات المباشرة يمكن استخدامها بالطرق الآتية :**

(1) طريقة الاستنفاذ Exthaustion methods .

(2) طريقة الفولار Padding .

(3) طريقة الباد – رول Pad-Roll method .

(4) طرق الصباغة المستمرة Continuous methods .

### <u>التركيب الكيميائي لأهم الصبغات المباشرة العادية :</u>

تنتمي معظم الصبغات المباشرة إلى مجموعـــة الأزو ، بـــل أن أول صبغة مباشرة اكتشفت هى صبغة أحمر الكونغـــو (التـــى اكتشـــفها بيتجـــر Bottiger عام 1884) وتنتمي إلـــى هـــذه المجموعـــة المـــذكور -N=N– وتركيبها :

Congo Red Dye

وتتصف كل صفات الأزو باحتوائها على كروموفور الآزو -N=N- مرة واحدة على الأقل وهى تختلف فى قابليتها للألياف السيليلوزية .

## تحضير صبغات الآزو :

يمكن تحضير صبغات الآزو بعدة طرق . أهم هذه الطرق هى طريقة الازدواج Coupling بين ملح ديازونيوم . أما مع أمين أرومي Aromatic amine أو فينول أو نافتول :

(1) $C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N + C_6H_5OH \longrightarrow C_6H_5-N=N-C_6H_4-OH + H^+$

ملح ديازونيم   فينول

صبغة مباشرة أزية

(2) $C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N + C_{10}H_7NH_2 \longrightarrow C_6H_5-N=N-C_{10}H_6-NH_2 + H^+$

ملح ديازونيم   أمين ازومي

صبغة مباشرة أزيه

ويمكن فى المثال الثاني عمل ملح ديازونيوم من صبغة الآزو ثم عمل ازدواج آخر مع فينول أو أمين آخر وبذلك يمكن الحصول على صـــبغة آزو

تحتوى على مجموعتين من الآزو أو أكثر . وبهذا يمكن الحصول على الألوان المختلفة وعلى جزيئات ذات أوزان جزيئيه عالية . ومعظم الصبغات المباشرة المنتمية إلى مجموعة الآزو – تشتق فى الغالب من المركبات التالية:

**1- البنزيدين ومشتقاته**

$H_2N$ — $NH_2$

**2- داي أمينو ستيلبين 2-2 داي سلفونيك**

$NaO_3S$ $SO_3H$

$H_2N$ — $CH=CH$ — $NH_2$

**3- داي أمينو داي فينيل يوريا**

$H_2N$ — $NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH$ — $NH_2$

**4- حامض J-Acid ومشتقاته**

$HO_3S$ $NH_2$ $OH$

**5- البريمولين**

$SO_3Na$ $H_3C$ S C N S C N $NH_2$

## تكنولوجيا عملية الصباغة :

تذوب الصباغة المباشرة وهى على هيئة بودرة فى ماء يسر (Soft water) وتتم عادة عن طريق تعجين البودرة فى قليل من الماء ثم تخفف العجينة بكمية كبيرة من الماء الساخن ثم يغلى المحلول للتأكد من الحصول على إذابة كاملة للصبغة – وتختلف درجة إذابة الصبغات المباشرة بدرجة كبيرة – وتضاف المواد المساعدة ذات النشاط السطحي لتسهيل عملية التعجين والإذابة .

ويحضر حمام الصباغة في حوض ماكينة الصباغة بإذابة المواد المساعدة والأملاح ... ألخ فى الماء . أما محلول الصبغة فيمكن أن يضاف إلى الحمام قبل ادخال الخامة المطلوب صباغتها أو أن الخامة تدخل الحمام قبل إضافة الصبغة ، أما الطريقة الثالثة فهي إضافة محلول الصبغة على فترات أثناء التشغيل . والطريقة المناسبة تعتمد على :

- الماكينة المتاحة والخامة المطلوب صباغتها .
- معد الاستنفاذ عند درجات الحرارة المطلوبة .
- خصائص الانتشار للصبغات التى تستعمل .

ومن المهم أن تبلل الخامة أولاً بمحلول الصبغة قبل أن يبدأ أى ادمصاص ملحوظ من الصبغة وبالأخص بالنسبة للصبغات ذات خصائص الانتشار البطيئة .

ثم تبدأ بعد ذلك مرحلة الصباغة حيث ترتفع درجة حرارة الحمام بالتدريج مع إضافة تدريجية للملح (إذا لزم الأمر) على فترات مناسبة لكي تسرع فى استنفاذ الصبغة ودرجة الحرارة أقصى استنفاذ للكثير من الصبغات المباشرة أقل من 100°م ولكن عند هذه الحرارة فإن خصائص الانتشار ليست

جيدة كما هو عند الغليان ، والتقليب الميكانيكي لمحلول الصبغة نتيجة للغليان ربما يساعد فى الحصول على توزيع متجانس وتغلغل فى الخامة .

ومن الممكن صباغة الصبغات المباشرة عند درجة حرارة أعلى من درجة الغليان . فعند درجات الحرارة هذه تغلغل الصبغة بسـرعة داخـل الخامـة وتصل إلى حالة الاتزان بسرعة فى زمن مقداره (حوالي 20-30 دقيقـة) . يبرد الحمام بعد ذلك ببطء نسبياً حتى نحصل على أقصى اسـتنفاذ للحمـام . وهذا الأسلوب يستلزم وجود ماكينات حديثة .

## شروط خلط الألوان :

بالرغم من كثرة الألوان التى تعرضها الشركات التى تنتج الأصباغ ، إلا أن الأكثر شيوعاً فى المجال العلمي هو اسـتعمال خلـيط مـن الألـوان للحصول على طيف لوني معين ولقد لوحظ أن كمية اللون الممتص بالخامـة يقل فى وجود لون آخر .

وبذلك فإنه يلزم فى هذه الحالة اختيار تلك الألوان التى تلائم الخلـط والتى تعطى نتائج جيدة بخلط لونين أو أكثر وذلك يتوقف على (القيمة اللونية لكل لون ، والخواص الصباغية لكـل لـون وكـذلك الماكينـة المسـتخدمة وتأثيرها).

والقيمة اللونية يقصد بها استخدام الوان متنافرة مثـل خلـط اللـونين الأزرق والأصفر للحصول على لون أخضر ، فإن أقل تغيير فى نسبة كـل منهما للأخر يلاحظ بشكل واضح بخلاف الحال إلا اسـتعمل لـون أخضـر (جاهز) واختلفت درجات العمق فيه .

كما يلاحظ فى اختيار ألوان الخلط أن تكون من نفس المجموعة التى تتحد فى خصائصها الصباغية مثل سرعة التغلغل فى الخامة ، وقدرة كل لون على التجانس .

## ماكينات الصباغة :

الأقمشة القطنية على هيئة مقاطع (piece goods) يمكن صباغتها على المفرود باستخدام ماكينة الجيجر (Jiggers) أو على ماكينة الغمر (والمعروفة بالإنجليزية باسم الباد (Pad) وبالفرنسية الفولار (Foulard) . كما يمكن صباغتها على هيئة حبل باستخدام ماكينة الونش (Winch) وماكينة (Jet) أما الأقمشة الحساسة للشد فيتم تشغيلها على جيجرات عديمة الشد (Tensionless Jigs) أو فى ماكينة الونش أو على الأحواض الخاصة .

ويستعمل الجيجر عادة بالنسبة للألوان القاتمة حيث يمكن الحصول على عمق كبير للصبغة فى الحمام نظراً لصغر حجم المحلول فى ماكينات الجيجر .

أما فى ماكينة العصر (الباد) فتستعمل لصباغة الألوان الفاتحة والمتوسطة على الأقمشة الخفيفة وتكون درجة الحرارة عادة من 55-100°م ويضاف ملح الطعام أو ملح جلوبر للمساعدة على استنفاذ الصبغة ، إلا أنه بالرغم من ذلك لا تستنفذ الصبغة كاملاً من حمام الصباغة على الخامة ولذلك فإنه يمكن الاستفادة من الصبغة المتبقية ، فى حالة صباغة كميات كبيرة من نفس اللون ، بإعادة قوة حمام الصباغة بإضافة حوالي 75% من كمية الصبغة الأصلية ويضاف أيضاً ملح الطعام لتعويض النقص .

# الأسئلة

1- أشرح العلاقة بين التركيب الكيميائي واللون ؟

2- تكلم عن :

أ- نظرية الكينون .

ب- نظرية الرباط المزدوج .

ج- نظرية فيزنجر .

د- الفطرية الحديثة .

3- تكلم عن الأصباغ التى تستخدم فى صباغة الألياف السيليلوزية ؟

4- تكلم عن الصبغات المباشرة وأنواعها ؟

5- أذكر مع الشرح العوامل التى تؤثر على الصباغة بالطريقة المباشرة ؟

6- أشرح بالتفصيل الطرق العملية لاستخدام الأصباغ المباشرة ؟

# الباب الحادى عشر
# صناعة الأسمنت

# الباب الحادي عشر

# صناعة الأسمنت

كلمـــة الأســـمنت بشـــكل عـــام تعتبـــر مـــادة رابطـــة (Adhesive Materials) قادرة على ربط الأجزاء والكتل الصلبة فى شكل كبير متماسك . هذا التعريف يشمل أنواع كثيرة من المواد المختلفة . ولكن هذ التعريف بالنسبة للأغراض الهندسية بصفة عامة يطلق على الأسمنت الجيري والذي يحتوى على المواد الجيرية كأساس فى مكوناته . ويمكن تقسيم أنـــواع الأسمنت إلى قسمين :

## أ- الأسمنت الغير هيدروليكي (Non-Hydraulic Cements) :

هذا النوع من الأسمنت غير قادر على التماسك (Setting) واكتساب الصلابة (Compressive Strength) فى وجود الماء ، مثال علـــى ذلـــك الجير . أو غير قادر على الثبات من حيث الصلابة فى وجود المياه ، مثـــال على ذلك الجبس .

## ب- الأسمنت الهيدروليكي (Hydraulic Cements) :

هذا النوع من الأسمنت له القدرة على التماســك (الشــك) واكتســاب المتانة والصلابة فى وجود المياه . ويعتبر الأسمنت البورتلاندي (Portland Cement) من أهم هذه الأنواع مـــن الأســـمنت . وتعـــرف كلمـــة الشـــك (Setting) بأنها تحول المادة من الحالة اللينة (العجينة) إلى الحالة الصلدة ،

أما كلمة الصلابة (hardening) هى عبارة عن اكتساب المادة سواء كانت المونة أو الخرسانة للمتانة الميكانيكية (Compressive strength) .

**<u>الأسمنت البورتلاندي العادي Ordinary Portland Cement :</u>**

**<u>1- المواد الخام المستخدمة فى صناعة الأسمنت البورتلاندي :</u>**

تنقسم المواد الخام المستخدمة فى صناعة الأسمنت البورتلاندي إلى قسمين أساسيين :

**<u>أولاً المواد الرئيسية (Main Component) :</u>**

تتكون المواد الخام الرئيسية المستخدمة فى صناعة الأسمنت البورتلاندي من نوعين أساسيين من الخامات وهما :

**<u>أ- المواد الجيرية (Limestone) :</u>**

المواد الجيرية هى خامات طبيعية تحتوىعلى نسبة عالية جداً من كربونات الكالسيوم (Limestone) والتى تتحول أثناء عملية تصنيع الأسمنت إلى أكسيد الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون . يعتبر أكسيد الكالسيوم CaO الأكسيد الرئيسي والذي يمثل حتى 67% من التركيب الكيميائي للأسمنت .

$$CaCO_3 \xrightarrow{850^oC} CaO + CO_2$$

**<u>ب- المواد الطينية (Clays):</u>**

وهذه المواد تحتوى بصفة أساسية فى تركيبها الكيميائي على أكسيد السليكا ($SiO_2$) وأكسيد الألومنيوم ($Al_2O_3$) نظراً لاحتوائها على نسب عالية من الكاولين التى يتمثل تركيبه الكيميائي فى الصيغة الآتية ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$) . وتمثل نسبة أكسيد السيليكا وأكسيد الألومنيوم

نسبة من 20%-30% من التركيب الكيميائي للأسمنت الخام . والمقصود هنا بالأسمنت الخام (الكلنكر) هو الأسمنت الخارج من الفرن الدوار بعـــد حــرق المواد الخام عند درجة حرارة 1450°م درجة حرارة مئوية وقبل إضافة 4-6% من الجبس ($CaSO_4.2H_2O$) .

**ثانياً : المواد المصححة Corrective Materials :**

وهى مواد تضاف على الخامتين الأساسيتين (المـــواد الجيريـــة والمـــواد الطينية) وذلك للوصل للتركيب الكيميائي المطلوب للخلط المطلوب لتصـــنيع الأسمنت (Raw mix) . ومن أهم المصححة المستخدمة هى :

- **الرمل (Send)** : ونظراً لاحتوائه على نسبة عالية جداً مـــن أكســـيد السيليكا ($SiO_2$) .
- **خامات الحديد (Iron Ore)** : والتى تحتوى على نسبة عاليـــة مـــن أكاسيد الحديد .
- **خام الألومنيوم** : والتى يحتوى على نسبة عالية من أكسيد الألومنيوم ($Al_2O_3$) مثل البوكسيت (Bauxite) .

**2- التركيب الكيميائي للأسمنت البوتلاندي :**

**Chemical Composition of Portland Cement**

الأسمنت البوتلاندي يتكون بصفة أساسية من أربع أكاســيد رئيســية وهى بالترتيب حسب أولوية وجودها من حيث الكيف والكم :

أ- أكسيد الكالسيوم            ب- أكسيد السيليكا .

جـــ- أكسيد الألومنيوم            د- أكسيد الحديد .

ويمثل وجود الأربع أكاسيد السابقة الأساسية حوالي 90% مــن وزن الأسمنت ولذلك تسمى هذه الأكاسيد بالأكاسيد الأساسية أو المكونات الأساسية. أما نسبة الــ10% الباقية من التركيب الكيميــائي للأســمنت تتكــون مــن الماجنيزيا (MgO) والأكاسيد القلوية مثل أكسيد الصوديوم وأكسيد البوتاسيوم ($K_2O$ and $Na_2O$) وأكسيد التيتانيوم ($TiO_2$) وخامس أكســيد الفوســفور ($P_2O_5$) والجــبس وتســمى هــذه الأكاســيد والمركبــات القليلــة (Minor Component) .

يوجد تغير تدريجي فى التركيب الكيميائي للأسمنت على مدى الأزمنة المختلفة ، وهذا التغير التدريجي يعزى إلــى زيــادة نســبة الجيــر (CaO) وانخفاض قليل فى نسة السيليكا ($SiO_2$) .

ويتكون التركيب الكيميائي للأسمنت البورتلاندي داخل الحدود المبينة بالجدول رقم (1) :

**جدول رقم (1) : حدود التركيب الكيميائي للأسمنت البورتلاندي**

| الأكسيد | نسبة وجوده |
|---|---|
| CaO | 60-67 |
| $SiO_2$ | 17-25 |
| $Al_2O_3$ | 3-8 |
| $Fe_2O_3$ | 0.5-6 |
| MgO | 0.1-5.5 |
| $Na_2O + K_2O$ | 0.5-1.3 |
| $SO_3$ | 1-3 |

كما أن التركيب الكيميائي للأسمنت يتمثل بصورة أساسية فى الأربع أكاسيد الرئيسية الآتية : $Fe_2O_3$, $Al_2O_3$, $SiO_2$, $CaO$ . لكل أكسيد من هذه الأكاسيد الأربعة دور فى تكوين الكلنكر ، ولكن يعظم دور $CaO$ و $SiO_2$ ، وذلك لدورهم الأساسي فى تكوين سليكات الكالسيوم سواء كانت سليكات ثنائي الكالسيوم وسليكات ثلاثي الكالسيوم ($2CaO.SiO_2$ and $3CaO.SiO_2$) حيث يعتبر هذين المعدنين هما المسئولين الأساسيين عن الخواص الأساسية للكلنكر حيث تشكل نسبة تواجدهما معاً حتى 75% من محتويات الكلنكر . أما أهمية وجود الأكسيدين الأخرين ($Al_2O_3$ and $Fe_2O_3$) فهما يساعدان على خفض درجة حرارة تكوين الكلنكر ، وذلك فى المساعدة على تفاعل أكسيد الكالسيوم مع ثاني أكسيد السليكون لتكوين سليكات ثنائي وثلاثي الكالسيوم عند درجة حرارة أقل من درجة انصهارهما ، حيث درجة انصهار $CaO$ تبلغ 2300°م ، ودرجة انصهار $SiO_2$ تبلغ 1710°م . لذلك وجود $Fe_2O_3$ و $Al_2O_3$ يعملان كمخفض (Fluxing Oxides) لدرجة حرارة انصهار الأكسيدين الأساسيين . حيث أن درجة الحرارة العظمي لتكوين الكلنكر هى 1450°م .

## 2- التركيب المعدني للأسمنت الخام

## Mineralogical Composition of Clinker

نتيجة لحرق المواد الخام السابق ذكرها والتى تكون التركيب الكيميائي داخل الحدود الموضحة بالجدول رقم (1) فإنه يحدث تفاعل كيميائي بين هذه الأكاسيد عند درجة حرارة عالية (1450°م) وينتج لهذا التفاعل أربع مكونات رئيسية كالآتي :

$$CaO + SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 \xrightarrow{1450°C} \begin{cases} 3CaO.SiO_2 & (C_3S) \\ 2CaO.SiO_2 & (C_2S) \\ 3CaO.Al_2O_3 & (C_3A) \\ 4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3 & (C_4AF) \end{cases}$$

ولكل من المكونات الناتجة من هذا التفاعل والتي تسمى معادن (Minerals) أو (Phases) خواص خاصة بها ومحصلة هذه الخواص للمكونات الأربعة السابق ذكرها ، تكون الخواص الأساسية للأسمنت البورتلاندي , وكما يلي سوف نستعرض خواص كل مكون (Phase) من المكونات الأربعة السابقة :

## <u>خواص للمكونات الأساسية للأسمنت :</u>

### <u>أ- ثلاثي كالسيوم سليكات Tricalcium Silicates ($3CaO.SiO_2$)</u>

يعتبر هذا المركب من أهم مكونات الأسمنت البورتلاندي ويرمز له بالرمز $C_3S$ حيث يمثل نسبة تتراوح من 35% إلى 55% من نسبة المكونات الأربعة المكونة للأسمنت . ويتميز هذا المركب باكتساب الصلابة والتماسك والمتانة فى الأوقات المبكرة من عملية الهيدرة أى بمجرد إضافة الماء للأسمنت أو الخرسانة وفى الأيام الأولي من التفاعل ، وهو المسئول الأول عن الخواص الميكانيكية للأسمنت من حيث المتانة (Compressive Strength) وخاصة فى الأوقات المبكرة للتفاعل مع الماء. ويتميز هذا المكون بحرارة تفاعل مرتفعة نسبياً (Heat Hydration) وتبلغ حوالي 500 جول/جم .

### ب- ثنائي كالسيوم سليكات $(2CaO.SiO_2)$ Dicalcium Silicate :

يوجد هذا المركب فى أربع أشكال مختلفة وهى $\alpha\text{-}C_2S$, $\bar{\alpha}\text{-}C_2S$, $\beta\text{-}C_2S$, $\gamma\text{-}C_2S$ ، ويعتبر $\beta\text{-}C_2S$ من أهم هذه الأشكال لأنه له القدرة على اكتساب الخواص الأسمنتية عند تفاعله مع الماء . ويتميز $\beta\text{-}C_2S$ بانخفاض الحرارة المنطلقة عند تفاعله مع الماء حيث تبلغ 25 جول/جم .

نسبة وجود $\beta\text{-}C_2S$ فى الأسمنت حوالي 25% من نسبة المكونات الأربع الأساسية ، وهو المسئول عن زيادة قوة المتانة (Compressive Strength) فى الأسمنت وخصوصاً فى الأوقات المتأخرة من التفاعل ، أى بعد 28 يوم من بداية تفاعل الأسمنت مع الماء .

### جـ- ثلاثي كالسيوم الومينات $C_3A$ Tricalcium Aluminate :

هذا المركب هو المسئول الأول عن عملية الشك فى الأسمنت (Setting) . فعند تفاعله مع الماء يحدث شك فوري سريع مع أنطلاق كمية كبيرة من حرارة التفاعل تقدر بـ850 جول/جم . لذلك عند طحن الأسمنت الخام يجب إضافة نسبة حوالي 5% من الجبس الخام لتهدئة عملية الشك ووصولها للمعدل المطلوب . وتمثل نسبة ثلاثي كالسيوم الومنيات من النسبة الكلية لمكونات مركبات الأسمنت من 7% إلى 15% .

### د- رباعي كالسيوم الوميني فيرات
### Tetracalcium Alumino Ferrite $C_4AF$

يتفاعل هذ المركب مع الماء بسرعة وتحدث عملية الشك فى خلال دقائق مع انطلاق كمية من حرارة التفاعل تقدر بـ420 جول/جم . وتقدر

الكمية الموجودة منه بنسبة 5% إلى 10% من النسبة الكلية للمكونات الأربعة للأسمنت .

## الخطوات الرئيسية لصناعة الأسمنت البورتلاندي :

### 1- عملية تقييم الخامات الواردة من المحاجر :

وفيها تتم عملية التحليل الكيميائي والمعدني للخامات الرئيسية للوقوف على النسب المطلوبة لخلط الخامات الرئيسية والمواد المصــــححة للوصـــول للتركيب الكيميائي للخلطة المراد حرقها بالفرن الدوار لإنتاج الأسمنت الخـــام المعروف بـــ (Clinker) .

### 2- تكسير المواد الخام (المستقدمة من المحاجر) :

يتم ذلك عن طريق استخدام الكسارات (Crushers) للوصـــول إلـــى قطر الحبيبات حوالي 2cm ، ثم يخزن كل نوع من المواد الخام منفصلاً عن النوع ا لآخر فى الصوامع .

### 3- نقل الخامات :

تنقل الخامات من أماكن تكسيرها فى المحاجر إلى المصنع عن طريق السيور الناقلة للخامات إلى خط الإنتاج .

### 4- تخزين الخامات :

تخزن الخامات فى صوامع خاصة بالتخزين وكل خامة لها صـــومعة خاصة Silo ، كذلك المواد المصححة مثل الرمل والبوكسيت والبوكسيت كل

فى صومعة خاصة ، وكل هذه الصوامع تـــدار بطريقـــة الكترونيـــة وذلـــك لاتصالهم بالغرفة المركزية للتحكم بالمصنع .

**<u>5- تحديد نسب خلط المواد الخام ، وذلك لتحقيق المعايير التالية :</u>**

أ- التركيب الكيميائي المطلوب للمواد الناتجة بعد التفاعل .
ب- نسبة الجزء المسال أثناء عملية الاحتراق والتى تحدث ما بين $1250^{o}$ م إلى $1450^{o}$م وهى المرحلة التى تتكون فيها ثلاثي كالسيوم سـليكات ونسـبة الجزء المسال يجب أن تكون فى حدود 18%-25% .
جـ- سهولة اختراق المخلوط (المواد الخام) (Burnability) : حيث يجـب خلط المواد الخام بنسب تضمن سهولة الحرق ، وذلك بعـدم زيـادة نسـبة السيليكا $SiO_2$ عن الحد المطلوب ، وأيضاً بتحديد نسب المواد المساعدة على الحرق مثل $Al_2O_3$ ، $Fe_2O_3$ ويعتبر هذا العامل مهـم جـداً فـى صـناعة الأسمنت للأسباب الآتية :

- ترشيد استهلاك واستخدام الطاقة فى صناعة الأسمنت .
- الحفاظ على بطانة الفرن الدوار من التلف .
- الوصول على النسـبة المطلوبـة مـن ثلاثـي كالسـيوم سـليكات $3CaO.SiO_2$ فى مرحلة التلبيد (Sintering Zone) .

**<u>6- طحن المواد الخام بعد خلطها (Grinding) :</u>**

بعد تحديد نسب الخلط المقررة بناءاً على المعايير السابقة ، تطحن هذه المواد طحناً جيداً بواسطة أنواع مختلفة من الطواحين . فى هذه الطـواحين تطحن المواد المخلوطة طحناً جيداً لدرجـة عاليـة مـن النعومـة (High

(Mixing and ثم تتم بعد ذلك عمليـــة الخلــط والتجــانس ، fineness)
. Homogeneity)

**وتتم عملية الطحن بطريقتين مختلفتين :**

أ- إما فى وجود نسبة كبيرة من المياه (40%-50%) كما هو الحال فى تصنيع الأسمنت بالطريقة الرطبة (Wet Process) .

ب- أو فى عدم وجود المياه وتطحن الخامات على الحالة الجافة كما هــو الحال فى تصنيع الأسمنت بالطريقة الجافة (Dry Process).

**7- عملية حرق الخامات لإنتاج الكلنكر (Calcination Process) :**

سوف نركز فى عملية التصنيع على الطريقة الجافة (Dry Process) لاستخدامها على نطاق واسع أكبر من الطريقة الرطبة . وكذلك كم الإنتــاج الكبير فى الطريقة الجافة عن كمية الأسمنت المنتج فى الطريقــة الرطبــة ، حيث يصل حجم الإنتاج بالطريقة الجافة حتى 7000 t/d ، أما فى الطريقــة الرطبة فإن حجم الإنتاج لا يزيد عن t/d1500 للفرن الواحد .

وهناك أيضاً الكثير من الأسباب التى تفضل استخدام الطريقة الجافــة عن الطريقة الرطبة والتى لا يوجد مجال هنا لذكرها .

بعد طحن المخلوط المحضر من الخامات الأساسية السابق ذكرها وذلــك فى حالته الجافة ، يتم شحن المخلوط فى السيكلونات وعددها أربعــة مرتبــة ترتيباً رأسياً وتسمى (Preheaters) وفيها تتدرج الحرارة من درجة الحرارة العادية حتى درجة حرارة 850°م -900°م فى السيكلون الرابــع والأخيــر والذي ينتهي عند مدخل الفرن الدوار . وفى هذه المرحلة تحدث التفــاعلات الآتية :

- تبخر الماء الموجود بالمخلوط فى شكل رطوبة (Evaporation) .
- انطلاق الماء الموجود كأحد مكونات الطفلة .

$$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O \xrightarrow{500\text{-}700^{\circ}C} Al_2O_3.2SiO_2 + 2H_2O\uparrow$$

- تحلل كربونات الكالسيوم (الحجر الجيري) (Dissociation) .

$$CaCO_3 \xrightarrow{550\text{-}900^{\circ}C} CaO + CO_2\uparrow$$

- بدء اتحاد وتفاعل أكسيد الكالسيوم CaO مع اكاسيد الطفلة ($Al_2O_3$, $SiO_2$) .

ب- بعد بلوغ المواد الخام المحروقة فى السليكونات الرأسية عند درجة الحرارة (850°م – 900°م) ، تشحن هذه المواد فى هذه الحالة فى فرن (Rotary kiln) يميل ميلاً خفيفاً على المحور الأفقي ومبطن بأنواع خاصة من الطوب الحراري ، وجسم الفرن مصنوع من الصلب وقطر الفرن يبلغ 1/10 من طوله حيث يبلغ قطر الفرن 5 أمتار وطوله حوالي 50–70 متر ، ويدور الفرن بمعدل 1–3 لفة فى الدقيقة الواحدة .

بعد وصول المخلوط من السيكلون الرابع إلى بداية الفرن وهو الجزء الأعلى من الفرن . يتم حرق المخلوط بداخل الفرن الدوار حيث تختلف درجة حرارة المخلوط من مكان لآخر داخل الفرن حيث تتدرج درجة الحرارة من أعلى الفرن (بداية الشحن) من 1000°م لتصل إلى حوالي 1450°م فى نهايته.

بعد عملية الحريق داخل الفرن وعند الاقتراب من فتحة الخروج حيث درجات الحرارة العالية ، فإن المركبات الناتجة من التفاعلات تكون فى هيئة مادة صلبة رمادية اللون تسمى بالكلنكر (Clinker) أو الأسمنت الخام .

**والخطوات التالية تبين التحول الذي يطرأ على المواد الخام عند درجات الحرارة المختلفة :**

1- عند درجة حرارة ما بين 27 حتى 600 درجة حرارة مئوية تحدث عملية تبخر للمياه كذلك عملية التكسير لمجموعات الهيدروكسيل .

2- عند درجة حرارة 550 درجة مئوية تبدأ عملية تحول الـ $CaCO_3$ إلى $CaO + CO_2$ وهى ما تسمى بعملية Decarbonation وتنتهي هذه العملية عند 1000 درجة حرارة مئوية .

3- عند درجة حرارة 660 تبدأ الطفلة وهى المكون الرئيسي الثاني فى المواد الخام والتى تحتوى تركيبها فى الأساس على الكولينيت ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$) فى التكسير وتتحول بدورها إلى $Al_2O_3$ and $SiO_2$ بجانب وجود $Fe_2O_3$ الموجود فى الطفلة كشوائب عند درجة حرارة 950 .

4- فى نطاق درجة حرارة مئوية ما بين 550 وحتى 1280 تبدأ الأكاسيد المتحررة فى التفاعل مع بعضها البعض بما يعرف بتفاعلات الحالة الصلبة (Solid-State Reactions) والتى تبدأ عندها تكون الأطوار (Phases) المكونة للأسمنت الخام (Clinker) مثل $C_2S$, CA, and Ferrite بجانب وجود نسبة كبيرة من أكسيد الكالسيوم الحر ($CaO_f$) الذي لم يتفاعل بعد .

5- فى نطاق درجة حرارة مئوية ما بين 1250 وحتى 1450 تحدث عملية فيها يحدث انصهار جزئي لجزء من $C_2S$ التى تكونت فى الخطوة السابقة ومن ثم يتحد هذا الجزء مع أكسيد الكالسيوم الحر ($CaO_f$) المتبقى من الخطوات السابقة لتكوين $C_3S$ وهو من أهم الأطوار الموجودة فى مكونات الأسمنت :

$$C_2S + CaO_f \longrightarrow C_3S$$

6- المرحلة الأخيرة من هذه العمليات وهى عملية من أهم العمليات فـــى صناعة الأسمنت ألا وهى عملية التبريد (Cooling) وتتم هذه العملية تبريد الكلنكر الناتج فجائياً حتى لا ينكسر الـــ$C_3S$ ويتحــول إلـــى $C_2S, CaO_f$ .

## جـ- تبريد الكلنكر (الأسمنت الخام) Clinker Cooling :

فى نهاية الفرن الدوار يوجد مبرد ، حيث تتم عملية تبريــد الكلنكــر الخارج من نهاية الفرن الدوار وذلك بمقابلة الهواء البارد له فى المبرد .

أن عملية التبريد للكلنكر لها أهمية قصوى على خــواص الأســمنت الخام (الكلنكر) ، فيجب أن تتم عملية التبريد بسرعة كبيرة لكــي لا يحــدث تفاعل عكسي للمركبات الناتجة والتى تكونت أثناء الحرق فى الأسمنت الخام.

## 7- طحن الكلنكر (Grinding of Clinker) :

يطحن الكلنكر المبرد ويضاف إليه نسبة تصل إلى 5% من الجــبس ($CaSO_4.2H_2O$) أثناء الطحن ، أهمية إضافة الجبس هو لضبط زمن الشك للأسمنت (Regulation of Setting) ، ويتم طحن الكلنكر مع الجسب إلـــى درجة عالية من النعومة تبلغ حوالي ($2800\ cm^2/g$) ثم يخزن ويعبــأ لكـــى يكون جاهزاً لعملية الشحن والاستخدام .

## د- تفاعلات الأسمنت مع الماء (Hydration Reactions) :

إن عملية شك وتصلب الأسمنت البورتلاندي تحدث نتيجة للتفاعل بينه وبين الماء المضاف إليه عند درجات الحرارة العادية (5°م- 40°م) وفيها يتم تفاعل كلاً من ثنائي وثلاثي الكالسيوم سليكات مع الماء وينتج من هذا التفاعل

هيدروكسيد الكالسيوم وسليكات الكالسيوم المائية وتسمى (Tobermorite) ، وكذلك تتفاعل باقي مكونات الأسمنت مع الماء ، طبقاً للتفاعلات التالية علـــى النحو التالي :

i) $2C_3S + 6H \rightarrow C_3S_2H_3 + 3CH$
ii) $2C_2S + 4H \rightarrow C_3S_2H_3 + CH$
iii) $C_3A + 6H \rightarrow C_3AH_6$
iv) $3C_3AF + 12H \rightarrow 2C_3AH_6 + 2C_3FH_6$

**العوامل التى تؤثر فى معدلات التفاعلات السابقة :**

1- درجة نعومة الأسمنت .

2- نسبة الماء المضافة إلى نسبة الأسمنت .

3- درجة حرارة التفاعل ، حيث يزيد معدل التفاعل بزيـــادة درجـــة حرارة الجو .

## الأنواع المختلفة من الأسمنت البورتلاندي :

## Different Types of Portland Cement

يتضح من الحديث عن صناعة الأســمنت البورتلانـــدي العـــادي أن $C_4AF$, $C_3A$ ليس لهما دور مؤثر على اكتساب الصلابة والمتانة للاسمنت البورتلاندي العادي والتى تعتمد بشكل أساسي على وجود $C_2S$, $C_3S$ .

وعلى الرغم من وجود $C_2AF$, $C_3A$ قد يسبب الكثير من المشـــاكل فى الخواص الميكانيكية والفيزيائية للأسمنت بجانب ذلك فوجد $C_3A$ يتســـبب فى سهولة مهاجمة أملاح الكبريتات للأسمنت ، أيضاً انطلاق كمية كبيرة من حرارة التفاعل مما يتسبب فى التأثير على انخفاض قـــوة المتانـــة للأســـمنت والخرسانة وخصوصاً فى الكتل الخرسانية الكبيرة ، فبرغم من هذه السلبيات

لوجود $C_4AF$, $C_3A$ فإن وجــود أكســيد الألومنيــوم ($Al_2O_5$) وأكســيد الحديديك ($Fe_2O_3$) فى المواد الخام يساعد بصورة كبيرة فى عملية التصنيع ، حيث أن وجودهما يخفــض درجــة حــرارة تكــوين ســليكات الكالســيوم ($C_3S$, $C_2S$) التى هى الأساس فى صناعة الأسمنت . لذلك فوجود $Al_2O_3$ ، $Fe_2O_5$ يعمل (Flux) أى مخفض لدرجة حرارة تكوين الكلنكر مما يتســبب فى خفض تكلفــة إنتــاج الأســمنت البورتلانــدي . ولــذلك فــإن وجــود $C_4AF + C_3A$ يجب ألا تزيد نسبتهما فى الكلنكر عن 15% .

## 1- الأسمنت سريع الشك Rapid-Hardening Cement :

فى هذا النوع من الأسمنت يجب أن تكون نسبة $C_3S$ أكبر من نســبة وجوده فى الأسمنت البورتلاندي العادي وذلك على حســاب وجــود $C_2S$ ، حيث أن سرعة الشك للمركب $C_3S$ أكبر من سرعة الشك للمركــب $C_2S$ . لذلك يراعى فى تصنيع الأسمنت سريع الشك أن تكون نسبة الــــCaO فــى المواد الخام المستخدمة فى تصنيع هذا النوع أكبر من نسبة وجوده فى المواد الخام المستخدمة فى تصنيع الأسمنت البورتلاندي العادي .

علاوة على ذلك يجب أن تكون درجة نعومة الأسمنت ســريع الشــك أكبر بكثير من درجة نعومة الأسمنت البورتلاندي العادي مما قد يساعد فــى عملية الهيدرة فى الأوقات المبكرة من إضافة الماء للأسمنت .

## 2- الأسمنت المقاوم للكبريتات Sulphate Exesisting Cement :

هذا النوع من الأسمنت يطلق عليه أحياناً أسم (Set water cement) . وغالباً ما يستخدم هذا النوع فى الإنشاءات التى تتعرض لوجود أملاح فــى

التربة أو أن تكون معرضة لمياه البحار التى تحتوى على نسبة عاليـة مـن أملاح الكبريتات والكلوريدات لذلك يجب أن يكون هذا النوع مقـاوم لتفاعـل الأملاح السابق ذكرها معه .

عند استخدام الأسمنت البورتلاندي العادي فى وسـط يحتـوى علـى أملاح الكبريتات كمياه البحار والمحيطات ، فإن أيونـات الكبريتـات $SO_4^-$ يتفاعل مع المركب الثالث المكون للكلنكر $C_3A$ ويكون مركب آخر يسـمي $(3Ca.Al_2O_3.31H_2O)$ كالسيوم سلفوألومينات وهذا المركب الجديـد عنـد عملية الهيدرة يحدث له تمديد كبير فى الحكم مما يستبب فى إنهيـار المتانـة الميكانيكية للخرسانة .

لذلك فإنه عند تصنيع الأسمنت المقاوم للكبريتات يجب أن يحتوى على كمية قليلة جداً من $C_3A$ وذلك عن طريق استخدام خامات تحتوى على نسبة قليلة من أكسيد الألومنيوم عن نسبة أكسيد الألومنيوم المستخدمة فـى المـواد الخام المستخدمة فى تصنيع الأسمنت البورتلاندي العادي .

## 3- الأسمنت الحديدي Portland Blast-Furnace Cement :

فى صناعة هذا النوع من الأسمنت يتم خلط 65% كلنكـر الأسـمنت البورتلاندي العادي مع 35% من خبث الحديد الناتج من الفرن العالي وتـتم عملية طحن هذا المخلوط بعد إضافة نسبة 5% من الجبس .

والغرض من تصنيع هذا النوع من الأسمنت هو الحصول على أسمنت بورتلاندي بتكلفة أقل حيث يعتبر خبث الأفران العالية من المخلفات الصناعية الغير مستغلة .

## 4- الأسمنت البوزولاني (أسمنت الكرنك)
## Portalnd-Pozzolana Cement

لإنتاج أسمنت الكرنك يتم خلط 60% من كلنكر الأسمنت البورتلاندي مع حوالي 35% إلى 40% من الرمل ويتم طحن هذا المخلوط بعد إضـــافة الجبس له . ويعتبر هذا النوع من الأسمنت ذات جودة أقل من الأنواع السابقة نظراً لاحتوائه على نسبة عالية من الرمال والتى ليس لها خواص أسمنتية .

## 5- الأسمنت الأبيض White Cement:

يصنع هذا الأسمنت بنفس طريقة الأسمنت البورتلاندي لعادي ولكن لا يجب أن تحتوى المواد الخام المستخدمة فى تصنيع الأسمنت الأبيض على أى نسبة من الأكاسيد الملونة وخصوصاً أكاسيد الحديد .

## 6- الأسمنت المنخفض الحرارة Low-Heat Cement :

يستخدم هذا النوع من الأسمنت فى إنشاء وبنـــاء الكتـــل الخرســـانية الضخمة والتى تتطلب عدم انطلاق حرارة تفاعل كبيرة أثناء إضـــافة المـــاء (الهيدرة) لذلك إذا نظرنا لمكونات كلنكر الأسمنت البورتلاندي العادي فنجـــد أن $C_3A$ ينتج عند إنطلاق كمية حرارة تفاعل كبيرة جداً تبلغ حـــوالي 850 جول/جم . لذلك يجب عند تصنيع الأسمنت المخفض الحرارة مراعاة أن تكون نسبة $C_3A$ أقل ما يمكن ولا تزيد عن 4% ، وذلك باستخدام مواد خام تحتوى على نسبة قليلة من أكسيد الالومنيوم أقل من نسبة الالومنيوم الموجـــود فـــى المواد الخام المستخدمة فى صناعة الأسمنت البورتلاندي العادي .

# الأسئلة

1- أذكر أنواع الأسمنت ؟

2- أذكر مع الشرح المواد الرئيسية والمواد المصححة التـــى تســـتعمل فـــى صناعة الأسمنت البورتلاندي ؟

3- أشرح التركيب الكيميائي للأسمنت البورتلاندي ؟

4- أشرح التركيب المعدني للأسمنت الخام ؟

5- أذكر بالتفصيل خواص المكونات الأساسية للأسمنت الخام ؟

6- أشرح الخطوات الرئيسية لصناعة الأسمنت البورتلاندي ؟

7- وضح الخطوات التى تتم فى الفرن العالي ؟

8- أشرح الأنواع المختلفة من الأسمنت البورتلاندي ؟

# الباب الثانى عشر
# صناعة الورق

# الباب الثاني عشر

# صناعة الورق

تقوم صناعة الورق على السليلوز الموجود فى أخشاب الأشجار وبعض أجزاء النباتات أو بعض المخلفات النباتية مثل قش الأرز ومصاصة القصب .

والسليلوز عبارة عن كربوهيدرات عديد ا لتسكر يتكون من وحدات من الجلوكوز مرتبطة مع بعضها البعض بروابط جليكوزيدية . تحميض المحلول ولا يترسب الجاما ويطلق على البيتا والجاما سليلوز الهيمسليلوز ويطلق على الأنواع الثلاثة الهلوسليلوز .

ويمكن الحصول على السليلوز من ألياف الخشب بعد إزالة اللجنين منها . واللجنين هو المادة التى تربط ألياف السليلوز ببعضها البعض ويوجد اللجنين بنسب مختلفة فى الأخشاب والألياف النباتية الأخرى ويختلف تركيبه باختلاف المصدر .

**وتمر صناعة الورق بمرحلتين :**

1- عملية تحضير اللب (تحويل ألياف الخشب الصلبة الجافة إلى اللب) .
2- تحويل اللب إلى ورق .

## أولاً : عملية تحضير اللب :

ويقصد بها تحويل ألياف الخشب الصلبة إلى عجينة (اللب) . ويسبق هذه العملية تقطع الخشب وتقشيطه إلى شرائح تنظف وتنقع فى ماء ساخن ليسهل تقسيره . ويتم تحضير اللب بإحدى الطرق الآتية :

1- الطريقة الكيميائية :

توجد عدة طرق كيميائية يمكن من خلالهـا تحضـير اللـب الـلازم لصناعة الورق:

<u>أ- طريقة كرافت :</u>

وفيها يتم خلط ألياف الخشـب بهيدروكسـيد الصـوديوم وكبريتيـد الصوديوم وكربونات الصوديوم بنسب تعتمد على نوعية الخشب المستخدم . وتتم عملية الطبخ فى أواني دوارة عند درجة حرارة 50-120° م وضـغط 1-2 جو ولمدة 4-5 ساعات بعدها تغسل العجينـة للـتخلص مـن المـواد الكيميائية الزائدة .

ويعمل هيدروكسيد الصوديوم فى هذه الطريقة على إذابة السـكريات الخماسية ويعادل الأحماض الناتجة من عملية الطـبخ ويسـاعد فـى إذابـة السكريات الخماسية ويعادل الأحماض الناتجة من عملية الطبخ ويساعد فـى إذابة اللجنين ويحلله . ويعمل كبريتيد الصوديوم على الإسراع فى عملية إذابة اللجنين . وتعمل كربونات الصوديوم على توازن محاليل الطبخ وتقلـل مـن معدل تكسير السكريات العديدة .

وهذه الطريقة تعطى ورق أسمر اللون قوى الألياف صعب التبـيض لوجود اللجنين ويصنع منه علب التغليف وورق الكرتون .

<u>ب- طريقة الصودا :</u>

وفيها يتم معالجة ألياف الخشب بمحلول هيدروكسيد الصـوديوم 30-40% عند درجة حرارة 80-90°م وتحت ضغط من 6-8 جـو . وتسـتمر عملية الطبخ من 3-4 ساعات وبعدها تغسل العجينة للتخلص من هيدروكسيد

الصوديوم الزائدة . والورق المصنوع من هذه الطريقة يكون ضعيف قصير الألياف وعادة ما يستخدم مخلوط بأنواع أخرى طويلة الألياف لتصنيع أوراق الكتب والمجلات .

**<u>جـ- طريقة الكبريتيت الحامضية :</u>**

وفيها يتم معالجة ألياف الخشب باستخدام ثاني أكسيد الكبريت $SO_2$ الناتج من حرق الكبريت فى الهواء . ويعمل حمض الكبريتوز $HSO_3$ المتكون على إزالة جزء من اللجنين وجزء من البيتا والجاما سليلوز . وتستمر عملية الطبخ من 6-12 ساعة عند درجة حرارة 30-180°م وتحت ضغط 2-3 جو . بعدها يتم غسل العجينة بماء ساخن للتخلص من الأملاح . وهذه الطريقة تعطى ورق سهل التبييض ضعف وقصير الألياف يستخدم فى صناعة ورق الكتابة وأوراق التغليف .

**<u>2- الطريقة الميكانيكية :</u>**

ويتم فيها تقطيع الأخشاب إلى كتل مناسبة ثم تقشر وينزع اللحاء بطريقة ميكانيكية . بأن تمر كتل الخشب على آلات ذات سكاكين حادة موضوعة أفقياً فى مواجهة قرص دوار مثبت عليه عدد من السكاكين . وبعد إزالة اللحاء توضع الكتل الخشبية فى مواجهة قرص مسنون يدور بسرعة كبيرة يعمل على تفتيت الخشب الذي يتم حمله بواسطة تيار من الماء إلى مصافي سلكية تسمح بمرور فتات الخش فقط . وألياف هذه الطريقة صالحة لصناعة أنواع غير جيدة من الورق لأن السليلوز لازال متحد باللجنين وبه بعض الشوائب الأخرى . وتستخدم هذه الطريقة فى إنتاج ورق الصحف والأوراق الرخيصة .

**3- الطريقة نصف الكيميائية :**

وفيها يتم معالجة اللب الميكانيكي الناتج من الطريقة السابقة بالسلفنة للتخلص من جزء من اللجنين ويتبع ذلك تحلل مائياً للهيمسليلوز . وبعد ذلك تتم عملية طبخ للب بإحدى الطرق الكيميائية ولكن لزمن أقل من 30-50 دقيقة . ويفقد اللب فى هذه الطريقة من 15-35% من مكوناته وعادة ما تستخدم هذه الطريقة للأخشاب القوية لإنتاج الأوراق القوية السميكة والتى تستخدم فى المجلات وغلاف الكتب .

**ثانياً : تحويل اللب إلى ورق :**

**يوجد نوعين من اللب :**

1- اللب القصير الألياف Hard pulp (Long fiber pulp)

2- اللب طويل الألياف Short pulp (Short fiber pulp)

وتمر عملية تحويل اللب إلى ورق بمراحل مختلفة .

**1- عملية التبيض :**

أثناء عملية تحضير اللب لا يمكن التخلص من جميع المواد العضوية الموجودة فى ألياف الخشب ومنها اللجنين ولذا تجرى عمليات التبييض للتخلص من المواد العضوية واللجنين عن طريق إمرار غاز الكلور على اللب المطبوخ المبلل ويلى ذلك المعالجة بالصودا الكاوية ثم محلول هيبوكلوريت الكالسيوم حيث يتولد الأكسجين الذي يتحد مع الشوائب والمواد العضوية ويعطى مواد ذائبة فى الماء يمكن إزالتها بالغسيل المتكرر .

## 2- تحضير ألواح اللب :

يمر معلق اللب فى الماء على شبكة سلكية متحركة تعمل على تصفية الماء وترسيب الألياف على هيئة غشاء سميك يتم عصره بالضغط لشفط الماء منه فتتحول الألياف إلى شكل ألواح سمكية تنقل إلى حيث يصنع الورق .

## 3- عملية تفكيك اللب وتجانسه :

ويتم فيها تحويل ألواح الألياف السليلوزية إلى ألياف قصيرة متفككة ومتجانسة باستخدام العجانات . والعجانة عبارة عن اسطوانة معدنية توزع على سطحها سكاكين طويلة تمر الألياف بين السكاكين والتى تدور بسرعة عالية فتحدث لها التفكك والتجانس المطلوب . وقد تخلط الألياف ببعض الإضافات لتحسين خواص الورق . تضاف المواد المالئة مثل بودرة التلك والتى تعمل على ملأ الفراغات بين الألياف وتقليل تلصقها . وتضاف مواد رابطة مثل النشا تعمل على تجميع الألياف القصيرة . وتضاف مواد قاتلة ومانعة لنمو البكتريا والفطريات لمنع تعفن الورق أثناء النقل والتخزين .

## 4- عملية إعداد الورق :

بعد تفتيت اللب وتجانسه يسحب إلى الخزانات حيث يتم خلط الألياف الطويلة بالألياف القصيرة بالنسب المطلوبة حسب نوع المنتج النهائي ويضاف الماء إلى المخلوط ويمزج به حتى يصبح اللب فى صورة عالق . ويتم سحب معلق اللب ورشه على شبكة من السلك الضيق يسمح بتصفية الماء وترسيب اللب على هيئة شريحة (Sheet) منتظمة السمك . تمر هذه الشريحة على عدة درافيلات تعمل على عصر وضغط وكبس اللب على صورة شريط يمر شريط الورق المكبوس على درافيل ساخن للتجفيف بعدها يمر الورق الجاف

(نسبة رطوبة 5-8%) على اسطوانات للصقل ثم يلف الورق على بكـــر أو يقطع شرائح حسب الحجم والشكل المطلوب . وتستغرق مرحلة تحويل اللـــب إلى ورق حوالي ساعتين .

**الاختبارات الخاصة للورق :**

**1- تعيين سمك الورق :**

يعرف سمك الورقة على أنه المسافة العمودية بين الوجهيين الأساسيين للورقة . ويقاس أتوماتيكياً باستخدام الميكروميتر حيث يقطع من العينة الواحدة عشرة شرائح بطول 4 سم وتأخذ على الشريحة خمسة قراءات علـــى أبعـــاد متساوية 6 مل فى إتجاه خط عمودي على الجهاز ثم نأخذ المتوسط .

**2- تعيين نسبة الرطوبة :**

تؤثر نسبة الرطوبة تأثيراً ملموساً على الخواص الفيزيائية للـــورق . وتعين بأن توزن العينة فى إناء مغلق وزناً دقيقاً ثم يرفع الغطـــاء وتوضـــع العينة فى الفرن عند درجة حرارة 105°م ولمدة ساعة ثم تغلق وتترك لتبـــرد إلى درجة حرارة الغرفة ويراعى فتح الغطاء عدة مـــرات للســـماح بـــدخول الهواء وتحسب الرطوبة كنسبة مئوية من الوزن الأصلي .

**3- اختبار قوة الشد والاستطالة :**

تعرف قوة الشد على أنها أكبر قوة شد لكل وحـــدة طـــول تتحملهـــا شريحة من الورق قبل أن تنقطع عند ظروف التجربة .

وتعرف الاستطالة على أنها الاستجابة للشد التى تحدثها شريحة من الورق قبل تمزقها عند ظروف التجربة .

ويستخدم لذلك ماكينة شد خاصة حيث تربط شريحة طويلة من الورق فى الفك العلوي للجهاز ثم يؤثر على طرفها الآخر بشد ميكانيكي يتدرج حتى يحدث القطع وتكرر التجربة عدة مرات ويأخذ المتوسط . وتقاس أقصى استطالة لشريحة قبل القطع وتأخذ قراءات الشد عند القطع .

4- اختبار قوة الانفجار :

ويتم فيها عمل شريحة من الورق وتثبت على رأس أسطوانة مفرغة ويضغط عليها بهواء مضغوط من الداخل حتى تنفجر شريحة الورق . وبقراءة ضغط الهواء يتم تحديد قوة الانفجار وتكرر التجربة عدة مرات ويأخذ المتوسط .

5- تعيين درجة البياض :

تستخدم هذه الطريقة لتعيين درجة البياض للورق الأبيض والغير مصبوغ . وتعتبر درجة البياض مقياس لمعامل الانعكاس بالمقارنة مع مادة قياسية مثل أكسيد الماغنسيوم . وفى التجربة يتم إسقاط شعاع ضوئي معلوم الشدة على سطح عينة من الورق ثم يقاس شدة الإشعاع الضوئي المنعكس عند 45°م وتقارن هذه الشدة بشدة الشعاع المنعكس من المادة القياسية وتعين درجة البياض كنسبة مئوية .

## 6- تعيين نسبة الالفاسليلوز :

يعرف الالفاسليلوز هنا على أنه الجزء من ألياف الورق الذي يـذوب فى محلول هيدروكسيد الصوديوم 17.5% وفى التجربة تـتم معاملـة وزن معلوم من الورق بمحلول 17.5% هيدروكسيد صوديوم ولمدة 10 دقـائق . يجفف بعدها الخليط بالماء المقطر وحتى يصل تركيز هيدروكسيد الصوديوم إلى 7.3% ثم تترك لمدة ساعة . يتم بعدها فصـل الالفاسـليلوز بالترشـيح وتعيين كميته حجمياً بعد أكسدته بثاني كرومات البوتاسيوم .

## 7- تعيين نسبة الرماد المتبقي بعد الحرق :

الرماد المتبقي بعد الحرق يمثل المكونات المعدنية التـى قـد تكـون موجودة فى اللب الذي صنع منه الورق أو مواد غير عضوية تخلفـت عـن كيمياويات تصنيع الورق أو مواد غريبة التقطت بواسطة الورق خلال عملية التصنيع .

وتجرى التجربة بوزن بوتقة فارغة وتغطيتها ثم حرقها عنـد 900°م حتى ثبات الوزن . ثم تترك لتبرد فى جو جاف ثم تنقل إليها عينة من الورق ويعاد وزنها ثم توضع فى الفرن الحراري عند 100°م وبدون غطاء ثم ترفع درجة الحرارة تدريجياً إلى 900°م ثم تحسب نسبة الرماد المتبقي إلى نسـبة العينة الخالية من الرطوبة .

# الأسئلة

1- أشرح مراحل صناعة الورق ؟

2- أكتب مذكرات عن :

أ- طريقة كرافت .

ب- الطريقة الميكانيكية .

ج- طريقة الكبريتيت الحامضية .

3- أذكر مراحل تحويل اللب إلى ورق ؟

4- أشرح الاختبارات الخاصة بالورق ؟

# الباب الثالث عشر

# صناعة الكبريت وحمض الكبريتيك

# الباب الثالث عشر

# صناعة الكبريت وحمض الكبريتيك

## أولاً : الكبريت :

لقد كان الكبريت أو Brime Stone (بمعني الحجر الذي يشتعل) من أول العناصر الكيميائية التى عرفها الإنسان فهو يوجد على حالته الحرة فى تلك المناطق ذات النشاط البركاني الكبير مثل جزيرة صقلية والمكسيك واليابان . فالكبريت يوجد باستمرار فى البراكين النشطة .

ومن المحتمل أن يكون تكوين الكبريت نتيجة التفاعل بين ثاني أكسيد الكبريت وكبريتيد الهيدروجين . توجد كبريتيدات الغازات فى رواسب طبيعية عديدة وهى تعتبر خامات ذات قيمة عالية الحصول على هذه الفلزات فمثل :

1. الجالينا PbS
2. السينابار HgS
3. الزنك بلند ZnS
4. مركبات النحاس مع الكبريت :

يوجد الكبريت أيضاً فى بعض الكبريتات غير الذائبة وأهمها:

1. كبريتات الكالسيوم (الجبس Gypsum) $CaSO_4.2H_2O$
2. كبريتات الباريوم (الباريتا Barite) $BaSO_4$ .

كما يوجد الكبريت فى كثير من المواد التى تنتجها الكائنات الحية على وجه الخصوص فى بعض البروتينات مثل صفار البيض .

**الحصول على الكبريت من المناجم Sulphur Mining :**

1- لقد كانت الطرق المستخدمة لاستخلاص الكبريت من مناجمه من سنوات عديدة تمثل طرقاً غير اقتصادية لأن بعض الكبريت كان يحترق أثناء العملية . في هذه الطريقة كانت تصهر الرواسب الكبريتية وذلك لفصلها عن بقية الصخور البركانية . ثم يتم تقطير الكبريت بعد ذلك ويجمع بخار الكبريت في غرف مبطنة بالحجر . فعند تبريد هذه الأحجار تترسب دقائق الكبريت الصلب على حوائط هذه الغرف (Flowers) وعند رفع درجة الحرارة يتكثف بخار الكبريت على هيئة سائل الذي يمكن تحويله إلى أصابع إسطوانية صلبة تباع في السوق على هذه الصورة .

2- أمكن الحصول على الكبريت من مناجمه حديثاً بطريقة عملية فقد أمكن الحصول على الكبريت من الرواسب التي توجد على عمق 200-400 متر من سطح الأرض وذلك عن طريق استخدام ثلاثة أنواع من الأنابيب المتداخلة في بعضها.

يمرر البخار فوق المسخن (مسخن لدرجة 170° م) تحت ضغط عال خلال الأنبوبة الخارجية إلى أسفل ، يعطي هذا الماء الساخن كمية كبيرة من الحرارة تكفي لصهر الكبريت وحفظه على حالته السائلة . يدفع الكبريت السائل بقوة ضغط بخار الماء خلال الأنبوبة الوسطى وذلك عن طريق إمرار تيار من الهواء خلال الأنبوبة الداخلية تحت ضغط عالي .

بهذه الطريقة يمكن الحصول على مجرى من الكبريت السائل غير المخلوط بالماء الذي يخرج إلى سطح الأرض . يتم تجميع هذا

الكبريت السائل فى حجرات خشبية حتى تجمده . يحتاج الكبريت الذي يحضر بمثل هذه الطريقة إلى عمليات تنقية أخرى من الشوائب.

3- يمكن إنتاج الكبريت أيضاً من ثاني أكسيد الكبريت الذي تحتويه تلك الغازات متى تطرد من المصانع فى العمليات التعدينية المختلفة وذلك باختزال ثاني أكسيد الكبريت إلى كبريت بواسطة الكربون على هيئة فحم الكوك .

$$SO_2 + C = CO_2 + S$$

وتتم عملية الاختزال بسرعة عند درجة $1100^{o}$م .

من الجدير بالذكر أن هذا التفاعل طارد للحرارة ولهذا فهو لا يحتـاج إلى حرارة خارجية من أجل استمراره . فعندما تصل درجة حرارة التفاعـل إلى الدرجة المطلوبة يستمر التفاعل السابق حتى النهاية .

## الأشكال التآصلية للكبريت :

إن خاصية التآصل (Allotropy) تعتبر خاصية عامة تتميز بها كـل عناصر عائلة الأكسجين . فقد أمكن التعرف على أشكال عديدة فـى حـالات بلورية مختلفة للكبريت . كما أمكن التمييز بين ثلاثة أشكال للكبريـت فـى الحالة السائلة . ومع ذلك فإننا سوف نناقش أهم شكلين تآصليين للكبريت فى حالته البللورية وشكلين تآصليين للكبريت فى حالته السائلة .

عند درجة الحرارة العادية يوجد الكبريت على حالة بلورات صـفراء شفافة شكلها بلوري ينتمي إلى مجموعـة البلـورات المعينـة Rhombic Crystals والتى توجد فيها الوحدات الجزيئية على هيئة الحلقات الثمانية $S_8$.

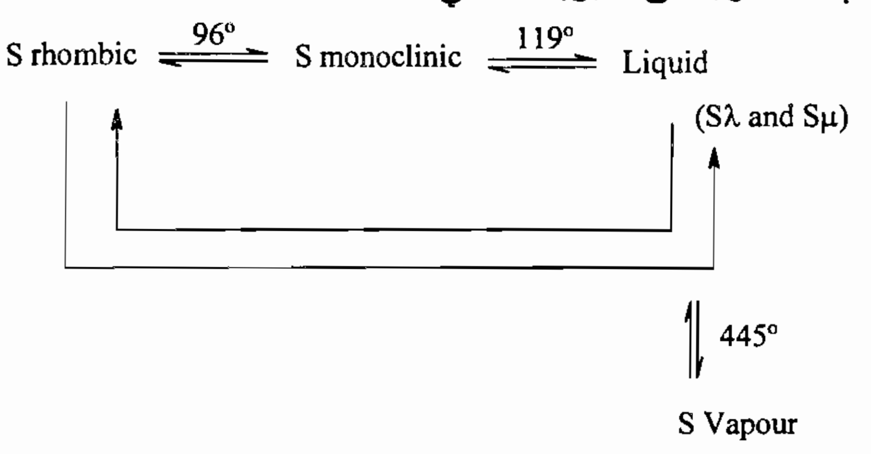
وإذا تم تسخين هذه البللورات المعينة عند درجة حرارة أعلى من $96^{o}$م فإنها تفقد شفافيتها . وينتج من تمددها انخفاض فى كثافتها ثم تتكون بعد ذلك عدد كبير من البللورات وحيدة الميل Monoclinic Crystals وذلك بعد أن تنظم الحلقات الثمانية $S_8$ نفسها لتتخذ مكانها فى الشكل البللوري الجديد . ويمثل الشكل البللوري وحيد الميل للكبريت الحالة الثانية له عند درجات الحرارة التى تتدرج من $96^{o}$م حتى درجة إنصهاره وهى $119^{o}$م ، حيث أنها تتحول فوق هذه الدرجة إلى سائل أصفر خفيف . يغلب فى تركيبه وجود هذه الوحدات الثمانية $S_8$ . فإذا استمر ارتفاع درجة الحرارة لهذا الكبريت السائل فإن لزوجته تزداد حتى يصل درجة الحرارة إلى $200^{o}$م . عند هذه الدرجة تكون لزوجة الكبريت السائل عالية جداً لدرجة أن السائل لا يمكن صبه . كما يتغير اللون فى نفس الوقت من لون بني إلى لون بني محمر (غامق) .

ولقد فسرت الزيادة فى لزوجة الكبريت السائل عند التسخين إلى أنه بعملية التسخين هذه يتم تكسير الوحدات الجزيئية $S_8$ التى توجد على هيئة حلقات . فتصبح هذه الوحدات على هيئة سلاسل من ذرات الكبريت المتصلة ببعضها.

فى العادة يطلق على الكبريت السائل الذي يحتوى على الحلقات الثمانية $S_8$ بالكبريت $S\lambda$ وعلى الكبريت السائل الذي يحتوى على سلاسل الكبريت بالكبريت $S\mu$ .

يصبح الكبريت عند درجة حرارة أعلى من $250^{o}$م أقل لزوجة وتقل هذه اللزوجة بالتدريج مع ارتفاع درجة الحرارة حتى تصل درجة الحرارة إلى درجة غليان الكبريت $445^{o}$م . فعندها يمكن صب الكبريت السائل بسهولة ، ومن الجدير بالذكر أنه عند صب الكبريت المغلي فى وعاء به ماء فإننا نحصل على صورة أخرى من صور الكبريت تشبه المطاط الشفاف

يطلق عليها اسم Plastic Sulphur التى تحتوى على نفس النسبة من $S\mu$ $S\lambda$ كما توجد فى الكبريت المغلي .




عند درجة الغليان يتكون بخار الكبريت من الجزيئات $S_8$ ولكن عند درجة حرارة أعلى فإن هذه الجزيئات تتفكك وتتحول إلى جزيئات أصغر $S_2$.
يمثل المخطط السابق حالات الانتقال المختلفة للأشكال التآصلية للكبريت.

**<u>الكبريت الغروي :</u>**

عند تحميص محلول من الثيوكبريتات ، يتكون راسب أبيض مصفر من لبن الكبريت Milk of Sulphur لا يمكن ترشيحه . يمكن ترسيب هذا الراسب من المحلول بإضافة كلوريد الصوديوم مع استخدام Centrifuging.

**<u>استخدامات الكبريت :</u>**

يستخدم الكبريت فى صناعة ثاني أكسيد الكبريت الذي يستخدم فى عمليات تبييض القش والصوف وغيرها . وفى صناعة الكبريتيتات التى

تستخدم فى تبييض ألياف الخشب وغيرها . كما يستخدم فى صناعة حـــامض الكبريتيك .

يستخدم الكبريت كذلك فى صناعة ثاني كبريتيد الكربـــون $CS_2$ كمـــا يستخدم الكبريت النقي فى صناعة البارود gunpowder وفى صناعة الثقاب كما يستخدم فى ultramarine فى صناعة مـــادة المينـــاء enamels وفـــى صناعة نوع من الأسمنت يسمي c metal-glass cements وهو عبارة عن $(S+Fe+NH_4Cl)$ كما يستخدم بودرة الكبريت كمبيد حشري ، كذلك يستخدم الكبريت فى الطب وفى تحضير كثير من المركبات العضـــوية ذات الأهميـــة الصناعية مثل الأصباغ .

## مركبات الكبريت مع الهيدروجين :

### كبريتيد الهيدروجين :

#### تحضيره :

عندما يمرر الهيدروجين فوق الكبريت المغلي فإن الغـــازات الناتجـــة تحتوى على كميات قليلة من كبريتيد الهيدروجين التى تحـــول ورقـــة مبللـــة بخلات الرصاص إلى اللون الأسود وذلك لترسيب كبريتيد الرصاص PbS . إذا سخن كبريتيد الهيدروجين فإنه يتفكك جزئياً مع ترســـيب الكبريـــت كمـــا يتضح من المعادلة الآتية :

$$H_2 + S \rightleftharpoons H_2S$$

يحضر كبريتيد الهيدروجين دائماً بواسطة التفاعل بين حامض الهيدروكلوريك المخفف وكبريتيد الحديدوز .

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$$

يتم هذا التفاعل فى جهاز كب Kipp's apparatus حتى يمكن إيقاف التفاعل من الاستمرار فى أى لحظة . كما يمكن غسل غاز كبريتيد الهيدروجين بالماء قبل الاستعمال . ولكن الغاز المحضر بهذه الطريقة يحتوى على بعض من غاز الهيدروجين كشوائب . ولذلك فإن الغاز النقي يمكن الحصول عليها بمعالجة كبريتيد الكالسيوم بحامض الهيدروكلوريك .

$$CaS + 2HCl = CaCl_2 + H_2S$$

**<u>خواصه :</u>**

كبريتيد الهيدروجين عبارة عن غاز عديم اللون ذو رائحة قوية مثل رائحة البيض الفاسد ، وهو سام .

ويمكن إسالة الغاز عند درجة حرارة $-61^{o}$م . ومحلول الغاز فى الماء ذو تأثير حامضي . كما يمكن طرد غاز كبريتيد الهيدروجين من الماء بالغليان ولكن عند التعرض للهواء فإن محلول الغاز فى الماء يتعكر وذلك لأن غاز كبريتيد الهيدروجين يتأكسد فى الهواء وفقاً للمعادلة الآتية :

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$$

ومن الجدير بالذكر أنه نظراً لسهولة أكسدة هذا الغاز فإنه يعتبر عامل مختزل قوي فى محاليله المائية أو فى محاليله الكحولية . يمكن تقـدير $H_2S$ بعملية معايرة له مع محلول من اليود .

$$2H_2S + I_2 = 2HI + S$$

يتم ترسيب كثير من الفلزات على هيئة كبريتيدات وذلك بإمرار غـاز كبريتيد الهيدروجين فى محاليل أملاحها .

هذه الكبريتيدات يكون لها فى الغالب ألوان مميزة . وتختلف فى درجة ذوبانها فى حامض الهيدروكلوريك . كما يستخدم غاز كبريتيد الهيـدروجين $H_2S$ ككاشف فى التحليل النوعي .

## مركبات الكبريت مع الأكسجين :

### المركبات الأكسجينية للكبريت :

يكون الكبريت الأكاسيد والأحماض الأكسجينية الآتية :

1- **أول أكسيد الكبريت SO** . يتكون هذا الغاز بتأثير التفريغ الكهربـي على خليط من ثاني أكسيد الكبريت وبخار الكبريـت عنـد ضـغط منخفض ، يكون هذا الغاز ثابتاً فقط عند درجة حرارة الغرفة ولكنه يتفكك عند 100°م وفقاً للمعادلة الآتية :

$$2SO = S + SO_2$$

2- **ثالث أكسيد ثنائي الكبريت $S_2O_3$** Sulphur Sesquioxide يكـون هذا الأكسيد عند إذابته فى الماء حمض الهيبوكبريتوز $H_2S_2O_4$ .

3- **ثاني أكسيد الكبريت $SO_2$** . وهو عبـارة عـن انهيدريـد حمـض الكبريتوز $H_2SO_3$ .

4- **ثالث أكسيد الكبريت $SO_3$** ، وهـو أنهيدريـد حمـض الكبريتيـك $H_2SO_4$.

5- **سابع أكسيد الكبريت $S_2O_7$** Sulphur heptoxide وهو أنهيدريـد حمض الفوق ثنائي الكبريتيك $H_2S_2O_8$ Perdi-Sulphuric acid .

6- **رابع أكسيد الكبريت $SO_4$** . وهو إنهيدريد حمضـي فـوق أحـادي كبريتيك permono-sulphuric acid $H_2SO_5$ (Caro's acid) .

**ثاني أكسيد الكبريت :**

عندما يستخن الكبريت فى الهواء فإن يحترق بلهب أزرق منتجاً ثاني أكسيد الكبريت $SO_2$ ، وقليل من ثالث أكسيد الكبريت الصـلب $SO_3$ الـذي يحول شكل الغاز إلى سحابة بيضاء . ويحضر ثاني أكسـيد الكبريـت فـى المعمل عن طريق إختزال حامض الكبريتيك فإذا سخن الحامض المركز مـع النحاس أو الزئبق أو الفضة أو الكبريت أو الفحم يتكون ثاني أكسيد الكبريت .

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$Hg + 2H_2SO_4 = HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$Ag + 2H_2SO_4 = AgSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$C + 2H_2SO_4 = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O$$

$$S + 2H_2SO_4 = 2SO_2 + 2H_2O$$

ويعتبر التفاعل بين حامض الهيدروكلوريك والكبريتيات من أسهل الطرق للحصول على ثاني أكسيد الكبريت .

$$2HC + Na_2SO_3 = SO_2 + NaCl + 2H_2O$$

**خواص ثاني أكسيد الكبريت :**

ثاني أكسيد الكبريت غاز عديم اللون أثقل من الهواء له رائحة نفاذة وهو سام . يكون الغاز عند الضغوط المرتفعة سائل عديم اللون يغلى عند درجة −10°م . وعند تبخير هذا السائل بسرعة فإنه يتجمد ويتحول إلى صلب يشبه الثلج ينصهر عند درجة −73°م ومن الجدير بالذكر أن ثاني أكسيد الكبريت السائل له كثافة نوعية Specific Gravity تساوى 1.434 عند درجة الصفر المئوي .

تذوب كثير من المواد مثل اليود والكبريت والفسفور والبلمرات وبعض الأملاح فى ثاني أكسيد الكبريت السائل .

**حامض الكبريتوز : Sulphurous Acid :**

يذوب ثاني أكسيد الكبريت فى الماء بسهولة بنسبة 45 حجم إلى واحد حجم من الماء عند درجة حرارة 15°م مكوناً سائل له رائحة قوية لغاز ثاني أكسيد الكبريت وهذا السائل حمضي التأثير على عباد الشمس .

ومن المحتمل أن هذا المحلول يحتوى على الحامض الغير ثابت $H_2SO_3$ ومن الملاحظ أنه عند غلي هذا المحلول يتصاعد غاز ثاني أكسيد الكبريت ، ومن الجدير بالذكر أن محلول حامض الكبريتوز له أهمية كبيرة فى عمليات التبييض . فهو يستخدم فى عمليات تبييض المواد التى تتآكل باستخدام الكلور مثل الصوف المبلل والورق .

يعتبر حامض الكبريتوز والكبريتيتات من العوامل المختزلة القوية فهي تختزل يودات البوتاسيوم وينفصل اليود .

$$2KIO_3 + 5SO_2 + 4H_2O = I_2 + 2KHSO_4 + 3H_2SO_4$$

وباستخدام عملية معايرة لليود الذي خرج من التفاعل السابق فإنه يمكننا تقدير كمية ثاني أكسيد الكبريت الذي دخل إلى التفاعل . يزيل ثاني أكسيد الكبريت لون محلول من برمنجانات البوتاسيوم .

$$2KMnO_4 + 5SO_2 + 2H_2O = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4$$

كما تتحول ورقة مبللة بمحلول محمض لبيكرومات البوتاسيوم (الصفراء) إلى اللون الأخضر إذا تعرضت إلى غاز ثاني أكسيد الكبريت وذلك لتحولها إلى أملاح حامض الكروميك .

$$3SO_2 + 2CrO_3 = Cr_2(SO_4)_3$$

**الكبريتيتات Sulphites :**

حامض الكبريتوز من الأحماض ثنائية القاعدية Dibasic acid ولهذا فهو يكون سلسلة من الأملاح : $MHSO_3$ and $M_2SO_3$ .

كما يعطى محلول من كبريتيت الصوديوم $Na_2SO_3.7H_2O$ محلولاً قوي التأثير على عباد الشمس . يكون راسباً أبيض بإضافة كلوريد الباريوم إليه .

ومن الجدير بالذكر أنه عند إمرار غاز ثاني أكسيد الكبريت فوق بللورات من كربونات الصوديوم $Na_2CO_3H_2O$ فإن يتكون نوع آخر من الأملاح $Na_2S_2O_3$ ميتابيكبريتيت الصوديوم Sodium metabisulphite الذي يستخدم فى التصوير الفوتوغرافي .

من الملاحظ أنه عند تسخين كبريتيت الصوديوم الجاف إنها تتحـــول إلى كبريتات وكبريتيدات كما هو ممثل بالمعادلة الآتية :

$$4Na_2SO_3 = Na_2S + Na_2SO_4$$

**كلوريد الثيونيل Thionyl Chloride :**

إذا أمرر ثاني أكسيد الكبريت فوق خامس كلوريد الفوســفور $PCl_3$ ، فإنه يتكون سائل يعطى بعد التقطير التجزئي كلوريد الثيونيل (درجة غليانـــه 107°م) .

$$SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3$$

كما يمكن صناعة كلوريد الثيونيل بإضافة ثالث أكسيد الكبريت إلـــى كلوريد الكبريت $S_2Cl_2$ عند درجة حرارة 75–80°م ثم إمرار تيار من غاز الكلور خلال المخلوط من أجل تحويل الكبريت الذي ينفصـــل إلـــى كلوريـــد الكبريت ثانية.

$$SO_3 + S_2Cl_2 = SOCl_2 + SO_2 + S$$

كلوريد الثيونيل عبارة عن سائل عديم اللون ينتج سحب بيضاء عنـــد تعرضه لبخار الماء وهو يتميأ وفقاً للمعادلة الآتية :

$$SO\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}HOH\\HOH\end{matrix} = SO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}H\,Cl\\H\,Cl\end{matrix} \rightleftharpoons SO_2 + H_2O + 2HCl$$

**تركيب حامض الكبريتوز :**

إن تكوين حامض الكبريتوز بتفاعل الماء مع كلوريد الثيونيل يجعلنـــا نقترح أن تركيبه يأخذ شـــكل صـــيغة كيماويـــة منتظمـــة Symmetrical formulate HO.SO.OH كذلك وجد أنه بتأثير كلوريـــد الثيونيـــل علـــى

الكحول الإيثيلي نحصل على ثنائي إيثيل الكبريت diethyl Sulphite $EtO.SO.OEt$ منتظم التركيب .

ومن الجدير بالذكر أنه في عملية أكسدة الماركبتان EtSH mercaptan بواسطة حامض النيتريك المخفف فإننا نحصل على إيثيل حامض السلفونيك Ethyl Sulphonic acid $EtSO_3H$ الذي يعطى إستر $EtSO_3Et$ . كذلك يمكن الحصول على الأخير بتفاعل كبريتيت الصوديوم مع يوديد الإيثيل Ethyl iodide .

ومن الملاحظ أنه في حامض السلفونيك توجد مجموعة الإيثيل على إتصال مباشر مع ذرة الكبريت كما هو الحال في الماركبتان . وعلى هذا الأساس فإن حامض الكبريتوز حينئذ يظهر على صورتين مختلفتين في التركيب ، أولهما الصورة المنتظمة التركيب HO.SO.OH وثانيهما صورة (حامض السلفونيك) $H.SO_2OH$ .

## استخدامات ثاني أكسيد الكبريت :

يستخدم ثاني أكسيد الكبريت في صناعة حامض الكبريتيك كذلك يستخدم كمادة مبردة في عمليات التبريد refrigeration كما يستخدم كمذيب في عمليات استخلاص الغراء والجلاتين وفي عملية حفظ اللحوم والخمور .

كذلك ثاني أكسيد الكبريت يمنع نمو كثير من الطحالب ويستطيع القضاء على بعض أنواع الجراثيم . ولهذا فقد كان يستخدم في عمليات التبخير وذلك لطبيعته السامة ، ولكن الآن يستخدم الفورمالدهيد بدلاً منه . تستخدم كمية كبيرة من ثاني أكسيد الكبريت في تحضير كبريتيت الكالسيوم الهيدروجينية الذي يستخدم في صناعة الورق من لب الخشب .

## ثاني أكسيد الكبريت وحامض الكبريتيك :

### ثالث أكسيد الكبريت :

ينتج ثالث أكسيد الكبريت عندما يمرر خليط من ثاني أكسيد الكبريت والأكسجين فوق عامل مساعد مثل الأسبستوس المغطى بطبقة من البلاتين أو أكاسيد الحديد أو النحاس أو الكروم أو خامس أكسيد الفاناديوم عند درجة 600°-700°م .

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,SO_3$$

ومن الجدير بالذكر أن التفاعل السابق يوجد فى حالة إتزان وذلك لانه تفاعل عكسي . من أجل الحصول على كمية وفيرة من ثالث أكسيد الكبريت يجب أن يستخدم زيادة من الأكسجين .

يمكن الحصول على ثالث أكسيد الكبريت بتسخين حامض الكبريتيك مع خامس أكسيد الفوسفور .

$$H_2SO_4 + P_2O_5 = SO_3 + 2HPO_3$$

كذلك يمكن الحصول على الغاز بكميات محدودة وذلك بتقطير حامض الكبريتيك المدخن fuming sulphuric acid فى أوعية خاصة ثم بعد ذلك يجمع الغاز فى مستقبلات باردة بواسطة freezing mixture .

$$H_2S_2O_7 = H_2SO_4 + SO_3$$

وإذا سخنت كبريتات الصوديوم الهيدروجينية عند درجة 300°م فإنها تكون بيروكبريتات pyro-sulphate التى تطرد ثالث أكسيد الكبريت إذا استمر تسخينها حتى درجة الاحمرار .

$$2NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$$
$$Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3$$

**خواص ثالث أكسيد الكبريت :**

يوجد ثالث أكسيد الكبريت على أكثر من صورة ، فالسائل مثلاً الـذي يمكن الحصول عليه بإسالة الغاز يغلي عند 44.52°م . يتجمد هـذا السـائل بالتبريد ويتحول إلى بلورات شفافة تنصهر من 16.0°م وتسمى هذه الصورة من صور ثالث أكسيد الكبريت $\alpha$-$SO_3$ ومن الجدير بالذكر أنه عند السـماح لـ $\alpha$-$SO_3$ بالبقاء لبعض الوقت فى جو يحتوى على آثار من بخار الماء فإنه يكون بلورات حريرية تشبه خيوط الأسبستوس تسمى $BSO_3$ . ولكـن عنـد درجة 50°م تتحول الصورة $\beta$ ببطئ إلى الصورة .

لقد أمكن الوصول إلى الصيغة الكيميائية لثالث أكسيد الكبريـت $SO_3$ عن طريق تعيين كثافته البخارية .

عند إمرار ثالث أكسيد الكبريت خلال أنابيب مسخنة لدرجة الإحمرار فإنه يتفكك معطياً حجمين من ثاني أكسيد الكبريت $SO_2$ وحجم واحـد مـن الأكسجين ومن الملاحظ أن هذه الغازات لا تتحد ثانية مع بعضـها بالتبريـد وفى عدم وجود عامل مساعد .

يمتص ثالث أكسيد الكبريت الصلب بخار الماء الموجود فى الهواء معطياً سحباً بيضاء كثيفة تتكون من رذاذ من حامض الكبريتيك .

$$H_2O + SO_3 = H_2SO_4$$

يذوب ثالث أكسيد الكبريت فى الماء منتجاً صوتاً عالياً كما تتصاعد كمية كبيرة من الحرارة ولكنه يذوب بهدوء فى حامض الكبريتيك المركـز ، بعـد

ذلك يتم تجميد الحامض المدخن بالتبريد ليعطي بلورات عديمة اللـــون مـــن بيروحامض الكبريتيك Pyrosulphuric acid $H_2S_2O_7$ . ينصـــهر عنـــد درجة 35°م .

يتفاعل ثالث أكسيد الكبريت بشدة مع أكسيد الباريوم barayta لدرجة أن تصل كتلة أكسيد الباريوم حمراء متوهجة .

$$SO_3 + BaO = BaSO_4$$

## صناعة حمض الكبريتيك :

### (1) طريقة التلامس Contact process :

يتم الحصول على ثاني أكسيد الكبريت أساساً مـــن تســـخين كبريتيـــد الحديدوز Iron pyrites أو الكبريت الخام . كذلك يمكن الحصول على ثاني أكسيد الكبريت عن طريق تسخين كبريتات الكالسيوم والفحم تسخيناً شديداً كما تستخدم المواد المتبقية فى صناعة الأسمنت .

$$2\ CaSO_4 + C + (x\ SiO_2 + yAl_2O_3) = 2SO_2\text{-}CO_2 +$$

$$(2\ CaO + SiO_2 + yA)_2O_3)$$

فى هذه الطريقة يتفاعل ثاني أكسيد الكبريت مع أكسجين الهواء الجوي فى وجود عامل مساعد فإذا استخدمنا البلاتين يجب تنقية الغازات المســـتعملة بمنتهي الحرص وإلا فإن البلاتين سوف يفقد نشاطه أو يتسمم (Posoned) . فى المصانع الحديثة تستخدم خامس أكسيد الفاناديوم المثبـــت فـــوق حبيبـــات السيليكا كعامل مساعد .

يمرر خليط من ثاني أكسيد الكبريت وأكسجين الهواء فـــوق العامـــل المساعد الصلب عند درجة 400 إلى 500°م ثم بعد ذلك تمرر فى حجـــرات

خاصة لإزالة الأتربة من الغازات المتفاعلة . ثم بعد ذلك تغسل بالماء وتجفف عن طريق حمامات من حامض الكبريتيك المركز .

وحيث أن التفاعل يكون طارداً للحرارة فإن الحرارة الناتجة يجب التخلص منها من أجل حفظ درجة حرارة التفاعل عند درجة ثابتة .

كما تستخدم كمية من هذه الطاقة الحرارية فى تسخين الغازات الداخلة فى التفاعل ورفع درجة حرارتها إلى الدرجة المطلوبة .

بما أن التفاعل يكون عكسياً فيجب أن تبقى درجة الحرارة منخفضة كلما أمكن ذلك من أجل الحصول على تفاعل تام يتحول فيه كل ثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت .

تمرر نواتج التفاعل المتكونة من ثالث أكسيد الكبريت والنيتروجين المتبقي من الهواء الجوي خلال حامض كبريتيك مركز بدرجة 98% ثم يضاف الماء بعد ذلك من أجل الحفاظ على هذا التركيز .

فإذا مرر ثالث أكسيد الكبريت خلال الماء فإن بخار الماء يتحد مع ثالث أكسيد الكبريت مكوناً سحباً بيضاء ، التى تمتص ببطئ .

ومن الجدير بالذكر أن حامض الكبريتك المدخن (Oleum) الذي يحتوى على زيادة من ثالث أكسيد الكبريت (Up to 65%) الذائبة فى حامض الكبريتيك المركز ، يمكن الحصول عليه عن طريق عملية التلامس . إن الحامض الذي ينتج بهذه الطريقة يكون نقياً ومركزاً ولا يحتاج إلى أى معالجة أخرى قبل الأستعمال .

**<u>1- طريقة الغرف الرصاصية :</u>**

فى هذه الطريقة يتم التفاعل فى الغرف الرصاصية بين ثاني أكسيد الكبريت وأكسجين الهواء الجوي فى وجود بخار الماء الفوق مسخن وأكاسيد

النيتروجين (nitrous fumes) . وتبدأ الطريقة بحرق البيريت فـــى أفـــران حجرية تسمى (pyrite burners) .

تتم عملية إمداد هذه الأفران بالهواء بانتظام عن طريق فتح أبواب فوق وتحت طبقات البيريت . تمرر الغازات الناتجة بعد عملية الاحتراق هذه (7% $SO_2$ ، 10% $O_2$ ، 83% $N_2$) خلال حجرات خاصة للتخلص من الأتربة . ثم بعد ذلك تمرر خلال فرن حامض نيتريك التى يوجد بداخلها أوعية تحتوى على نتريت الصوديوم وحامض الكبريتيك . تمد هذه الأوعية التفاعـــل بمـــا يلزمه من أكاسيد النيتروجين .

فى المصانع الحديثة يتم إمداد التفاعل بأكاسيد النيتروجين وذلك عـــن طريق أكسدة غاز النشادر . تمر الغازات بعد ذلك عند درجة حـــرارة 300-400°م فى برج Glover وهو عبارة عن برج من الرصاص مغلف بطبقـــة من الأحجار التى تقاوم الأحماض . يمرر فى هذا البرج تيارين من الحامض أحدهما تركيزه (65- 70% $H_2SO_4$) يأتي من الغرف الرصاصية والثاني له تركيز أعلى (78% $H_2SO_4$) يحتوى على أكاسيد النيتروجين علـــى هيئـــة نيتروحامض الكبريتيك (Nitro Sulphuric Acid) الي يـــأتي مـــن بـــرج Gaylussac .

<u>وظيفة البرج</u>

**إن وظيفة برج Glover تتركز فى ثلاث خطوات :**

(1) تبريد الغازات الناتجة بعد عملية الاحتراق حتى تصل درجة حرارتها إلى 50-80°م وذلك قبل دخولها إلى الغرف .

(2) تتم إزالة أكاسيد النيتـروجين مـن الحـامض القـادم مـن إبـراج Gaylussac وذلك عن طريق تخفيفها بالحامض القادم من الغـرف الرصاصية والتسخين .

(3) تتم عملية التركيز للحامض القادم من الغرف الرصاصية حتى تصل درجة تركيزه إلى 78% الذي يباع على هـذه الصـورة أو يمكـن استخدامه فى أبراج Galyussac مرة أخرى .

تمرر بعد ذلك الغازات القادمة من برج Glover عن طريق أنابيـب رصاصية حتى تصل إلى أول الغرف الرصاصية .

يستخدم الرصاص فى صناعة هذه الغرف وذلك لأن الرصاص يغطى بطبقة من كبريتات الرصاص الغير ذائبة عند تفاعله مع حامض الكبريتيك . يمرر الغاز أو بخاره على هيئة رذاذ خلال هذه الغرف الرصاصية من أجـل تكوين حامض الكبريتيك بتفاعل ثالث أكسيد الكبريت مع الماء .

تحتوى الغازات الخارجة من آخر غرفة من الغرف الرصاصية على النيتروجين والأكسجين ومعظم أكاسيد النيتروجين التى يمكن تمريرها بعد ذلك خلال برج Gaylussac الذي يمر فيه 78% من حامض الكبريتيك المركـز البارد من أجل تحويل أكاسيد النيتروجين إلى نيتروحامض الكبريتيك وبـذلك فلا يكون هناك أى فقدان لأكاسيد النيتروجين .

يتم بعد ذلك ضخ حامض النيتروكبريتيك إلى بـرج Glover لإتمـام عملية Denitration . وأخيراً يسمح للغازات الأخرى بأن تتصـاعد خـلال مدخنة للتخلص منها .

__ميكانيكية التفاعل فى الغرف الرصاصية :__

إن الميكانيكية الحقيقية لهذه الطريقة لا زالت غير واضحة ولكن يمكننا أن نلخص التفاعلات التى تحدث فى هذه العملية كالآتي :

فى الغرف الرصاصية :

$$SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$$

$$NO + {}^1/_2\ O_2 = NO_2$$

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

فى برج Gaylussac يتكون (Nitrosyl Sulphuric Acid) :

$$NO + NO_2 + 2H_2SO_4 = H_2O + 2(NO)HSO_4$$

فى برج Glover يتم التفاعل العكسي للمعادلة السابقة وذلك عند إضافة الماء إليها وتكون النتيجة تصاعد أكسيد النيتروجين ثانية .

**خواص حمض الكبريتيك :**

حامض الكبريتيك سائل عديم اللون يختلط بالماء بكل النسب ، كثافة الحامض تساوي تقريباً ضعف كثافة الماء (الكثافة النوعية 1.85) يتجمد عند درجة 10.4°م . عندما يسخن الحامض فإنه يبدأ فى التفكك عند درجة 200°م مكوناً ثالث أكسيد الكبريت $SO_3$ والماء .

فإذا استمرت عملية التسخين فإننا نحصل على حامض مركز تصل درجة تركيزه إلى 98.5% $H_2SO_4$ يتميز بأنه له درجة غليان ثابتة تصل إلى 317°م .

من الجدير بالذكر أن التركيب الإلكتروني لثالث أكسيد الكبريت $SO_3$ يمكن كتابته إذا أخذنا فى الاعتبار أن ذرة الأكسجين تضيف نفسها إلى زوج الإلكترونات الحر الذي يوجد على ذرة الكبريت فى ثاني أكسيد الكبريت .

O : S O + : O : = O : S O :

: O :

O=S → O, S → O

وعلى هذا الأساس فإنه يمكننا تمثيل حامض الكبريتيك وأيون الكبريتات كالآتي :

: O :

H O S O H

: O :

أو

HO, HO, S → O, S → O

[ : O : ; : O S O ; : O : ]

<u>**الخواص الكيميائية لحامض الكبريتيك :**</u>

**1- الثبات :**

حامض الكبريتيك يعتبر من المواد الثابتة جداً ولكنه يبدأ فى التفكك ليعطى ثالث أكسيد الكبريت والماء عند درجات حرارة تحت درجة غليانه .

**2- قوة الحامض :**

حامض الكبريتيك حامض قوى فالمرحلة الأولى لتأينه وثابت تأينه الأول يكون عالياً جداً وذلك يعني أنه يتأين تأيناً كاملاً فى محاليله المائية كما هو موضح بالمعادلة الآتية :

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$$

كما أن ثابت تأينه الثاني يكون أكثر بكثير عن ثابت تأينه الأول وهذا يدل على أن الأيون $HSO_4^-$ يتأين بسرعة .

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{--}$$

## 3- تأثيره فى إزالة الماء Dehydrating Action :

يعتبر حامض الكبريتيك المركز عاملاً قوياً فى إزالة الماء ولهذا فهو كثيراً ما يستخدم فى عمليات تجفيف الغازات المختلطة ببخار الماء وذلك إذا كانت هذه الغازات لا تتفاعل مع الحامض . إن الحرارة المتصاعدة عند خلط الماء بحامض الكبريتيك المركز تجعل من هذه العملية خطراً حقيقياً إذا لم تتم باحتراس .

يجب إضافة الحامض الكثيف بالتدريج إلى الماء الأقل كثافة كما يجب استمرار التقليب أثناء عملية الإضافة . ومن الخطر بمكان إضافة الماء إلى الحامض المركز .

وأكثر من هذا أنه لا يجب إضافة الحامض المركز الساخن إلى الماء إلا إذا كانت هناك كمية وفيرة من الماء لكى تنتشر فيها الحرارة المتصاعدة . وتقدر حرارة ذوبان الحامض فى الماء بحوالي 19 كيلو سعر/للجزيجرام .

ومن الجدير بالذكر أنه عند درجات الحرارة المنخفضة فإن الحامض يكون هيدرات مع الماء مثل $H_2SO_4.H_2O$ الذي ينصهر عند 8.6°م $H_2SO_4.2H_2O$ الذي ينصهر عند −34.5°م ، $H_2SO_4.4H_2O$ الذي ينصهر عند −28.4°م .

كذلك يمكن إزالة الماء من كثير من المركبات العضوية عن طريق حامض الكبريتيك المركز . فمثلاً يتفحم السكر Sucrose بسرعة بإضافة حامض الكبريتيك إليه .

$$C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow[H_2SO_4]{Conc.} 12C + 11H_2O$$

**4- تأثير الحامض على أملاح الأحماض الأخرى :**

يحل حامض الكبريتيك محل الأحماض الأخرى فى أملاحها ليس فقط محل الأحماض الضعيفة مثل حامض البوريك أو كبريتيد الهيدروجين ولكن أيضاً محل الأحماض القوية مثل كلوريد الهيدروجين وحامض النيتريك . فى الحالات الأخيرة يتم إحلال حامض الكبريتيك محل هذه الأحماض وذلك لأنها متطايرة بينما يكون حامض الكبريتيك غير متطايرة عند درجات الحرارة العادية .

$$H_2SO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + 2HCl$$

**5- تأثيره فى عمليات الأكسدة :**

يعتبر حامض الكبريتيك المركز عامل مؤكسد قوى عند درجات الحرارة المرتفعة ، ولكن عند درجات الحرارة العادية فهو عامل مؤكسد متوسط فقط .

فى هذه العمليات يختزل الحامض إلى ثاني أكسيد الكبريت أو إلى كبريتيد الهيدروجين معتمداً على قوة العامل المختزل . فمثلاً يختزل فلز النحاس حامض الكبريتيك الساخن إلى ثاني أكسيد الكبريت بينما يختزله الخارصين إلى كبريتيد الهيدروجين .

## الكبريتات :

تذوب معظم كبريتات الفلزات فى الماء ما عدا كبريتات الكالسيوم ، والاسترنشيوم والباريوم والرصاص والزئبقوز والفضة ، تختزل الكبريتات بسهولة إلى الكبريتيدات إذا سخن الملح الصلب مع الكربون (فحم الكوك) .

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$$

بهذه الطريقة فإنه يمكن تحويل كبريتات الباريوم الغير الذائبة إلى أملاح ذائبة .

$$BaSO_4 + 2C = BaS + 2CO_2$$

يتفاعل كبريتيد الباريوم الناتج مع الأحماض القوية ليعطي كبريتيد الهيدروجين ومحلول ملح الباريوم مع هذا الحامض مثل كلوريد الباريوم ونترات الباريوم فإنها تحضر بهذه الطريقة .

توجد كبريتات الكالسيوم فى الطبيعة على هيئة الملح اللامائي $CaSO_4$ وعلى هيئة الجبس $CaSO_4 + 2H_2O$ gypsum .

عند تسخين الجبس حتى يفقد $^3/_4$ كمية الماء الموجودة به فإننا نحصل على ملح يحتوى على نصف جزئ من الماء يسمى بلاستر باريس Plaster of paris .

$$CaSO_4.2H_2O + Heat = CaSO_4.o.5H_2O + 1.5H_2O$$

عندما يخلط بلاستر باريس مع الماء يحدث التفاعل العكسي وتتجمد المواد المتفاعلة وتتحول إلى كتلة صلبة (Plaster cast) عندما تتم عملية إزالة الماء من الجبس بالتسخين الشديد فإننا نحصل على الملح اللامائي

(dead burnt gypsum) من الجدير بالذكر أن هذا الناتج الأخير لا يمتص الماء بسهولة .

ولكن بالتسخين الهين للجبس تحت ضغط منخفض فإننا نحصل علـــى كبريتات الكالسيوم اللامائية التى تحتوى على مسام عديدة ، تمتص الماء ولذا فهي تستخدم فى عمليات التجفيف .

أما كبريتات الصوديوم المائية . $Na_2SO_4.10H_2O$ والتى غالباً مـــا تسمى ملح جلوبر Glauber's Salt يتحول هذا الملح إلى الملـــح اللامـــائي بالتسخين .

كبريتات الماغنسيوم المائية $MgSO_4.7H_2O$ التى يمكـــن الحصـــول عليها بواسطة عملية بلورة للمحلول المائي لبعض مياه الينابيع .

يستخدم هذا الملح فى صناعة الأقمشة التى تقـــاوم الحرائـــق . كمـــا يستخدم فى صناعة الورق كما أنه يســـتخدم أيضـــاً فـــى الطـــب كمســـهل (Epsom Salt) .

تستخدم كبريتات الباريوم غالباً وفى بعض الأحيان مخلوط مع ثـــاني أكسيد التيتانيوم فى صناعة البوية البيضاء . كما تستخدم Lithophone وهو خليط كبريتات الباريوم وكبريتيد الزنك فى صناعة البويات الداخلية .

على وجه العموم فإن كبريتات الفلزات تتميز بثباتها الحراري ما عدا تلك الكبريتات لبعض الفلزات الثقيلة .

تفقد البيكبريتات لبعض الفلزات القلوية الماء وذلك عند تسخينها مكونة البيروكبريتات .

$$2NaHSO_4 + heat = Na_2S_2O_7 + H_2O$$

هناك كثير من الكبريتات الثنائية شبيهة بالألمنيوم . (alum)

$$KAl(SO_4)_2.12H_2O$$

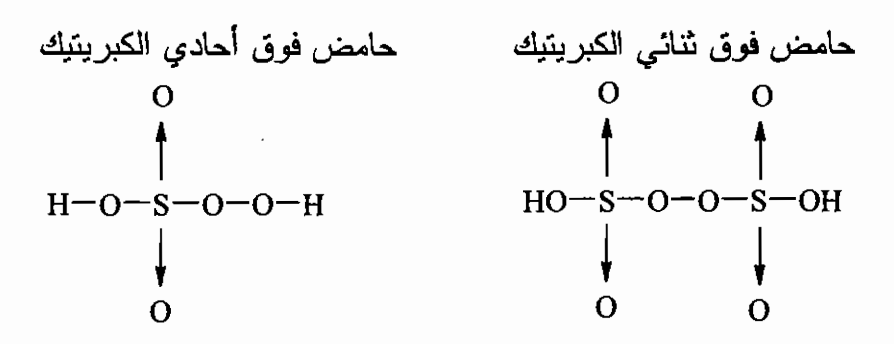
التى تحتوى على كاتيونات وحيدة التكافؤ التى يمكن إحلالهـــا محـــل أيون البوتاسيوم كذلك يمكن إحلال الألومنيوم بأى أيون ثلاثي التكافؤ .

## أحماض فوق الكبريتيك :

### حامض البيركبريتيك Persulphuric acid :

عندما يحلل محلول يحتوى على أيونـــات بيكبريتـــات $HSO_4^-$ مثـــل محلول لبيكبريتات البوتاسيوم أو الألومنيوم تحليلاً كهربياً بين قطبـــين مـــن البلاتين فإن ينتج محلول له صفات أكسدة قوية . وقد فسرت قوة الأكسدة لهذا المحلول على وجود الأيون $S_2O_8^{2-}$ . وعند التخفيف بالماء فإننا نحصل على الأيون $SO_5^{-2}$ . تسمى هذه الأيونـــات بأيونـــات البيركبريتـــات ، ويســـمي $H_2S_2O_8$ حمض فوق ثنائي الكبريتيك ، ويســـمي $H_2SO_5$ وحمـــض فـــوق أحادي الكبريتيك كما يعرف الأخير باسم حامض كارو Caro's acid .

يتضمن تركيب هذه المركبات وجود مجموعة البيروكســـي Peroxy التى تتكون من ذرتين من الأكسيجين متصلين ببعضهما برابطة تعاونية واحدة ولهذا فإن هذه المركبات تعتبر عوامل مؤكسدة قوية .



ومن أمثلة تفاعل الأكسدة التى تقوم بها الفوق كبريتات أنها تطرد اليود من اليودات ، كذلك فهي تؤكسد أملاح الحديدوز إلى أملاح الحديديك .

$$K_2S_2O_8 + 2FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$$

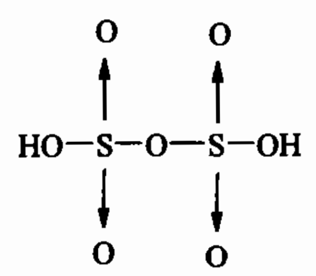
## حامض البيروكبريتيك Pyro Sulphuric acid $H_2S_2O_7$ :

يسمى هذا الحامض بالحامض المدخن (Oleum) وقد ذكرناه قبل ذلك فى طريقة التلامس لتحضير حامض الكبريتيك .

يتكون هذا الحامض من تفاعل كميات متكافئة من ثالث أكسيد الكبريت وحامض الكبريتيك المركز . ينصهر الحامض عند درجة 35°م إذا كان نقياً $H_2S_2O_7$ . يعطى ثالث أكسيد الكبريت فى وجود آثار من بخار الماء .

$$H_2S_2O_7 = H_2SO_4 + SO_3$$

بالنسبة لتركيب حامض البيروكبريتيك فيمكن تمثيله كالآتي :




## حامض الثيوكبريتيك Thio Sulphuric acid $H_2S_2O_3$ :

حامض الثيوكبريتيك نفسه يكون غير ثابت ولكن يمكن تحضير أملاحه بإضافة الكبريت إلى الكبريتيتات . يعتبر تركيب الثيوكبريتات مثل تركيب الكبريتات نفسها ولكن تحل ذرة كبريت محل ذرة من ذرات الأكسجين.

الثيوكبريتات $\left(\begin{array}{c} O \\ | \\ O-S-O \\ | \\ S \end{array}\right)$

إن قدرة ذرة الكبريت على الإحلال محل ذرة الأكسجين ترجع إلى التشابه في التركيب الإلكتروني للذرتين . وتعتبر ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ من أهم أملاح حامض الثيوكبريتيك وذلك لأنها تستخدم في عمليات تحميض الأفلام الفوتوغرافية . يمكن تحضير هذا الملح كما هو مبين بالمعادلة الآتية :

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

يتبلور الملح الأخير حاملاً معه خمس جزئيات من الماء مكوناً $Na_2S_2O_3.5H_2O$ ومن الملاحظ أنه عند إضافة حامض قوي إلى الثيوكبريتات سواء كانت في الحالة الصلبة أو في محلول مائي فإن ثاني أكسيد الكبريت يتصاعد ويترسب الكبريت . من الواضح أن النواتج الأخيرة تنشأ من تفكك حامض الثيوكبريتات الغير ثابت .

$$H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S$$

**فوائد حامض الكبريتيك**

**يستخدم حامض الكبريتيك بكميات كبيرة في الصناعة :**

1- يتفاعل حامض الكبريتيك مع الأمونيا المتصاعدة من مصانع الكوك من أجل تكوين كبريتات الأمونيوم التي تستخدم كسماد . كما يتفاعل الحامض مع فوسفات الكالسيوم الغير ذائبة ليكون فوسفات الكالسيوم الهيدروجينية التي تذوب في الماء ويمكن استخدامها كسماد . ويستخدم حوالي 30% من حامض الكبريتيك في صناعة الأسمدة .

2- كان يستخدم حامض الكبريتيك المركز سابقاً في عملية تنقية الجازولين من الشوائب التي كان يحتويها ولكن حديثاً اقتصر استخدام هذه الطريقة على الجازولين الذي ينتج من عمليات التكسير .

كما يستخدم حامض الكبريتيك في صناعة حمض الهيدروكلوريك وحمض النيتريك بتفاعله مع أملاح الصوديوم لهذه الأحماض .

كذلك تحضر كل الكبريتات بتفاعل الفلزات المختلفة مع حامض الكبريتيك .

3- يستخدم حامض الكبريتيك في صناعة الأصباغ والأدوية المختلفة وذلك لقابليته لامتصاص الماء .

4- في صناعة الحديد والصلب وقبل عملية تغطية الحديد بالخارصين والقصدير والميناء (Galvanizing) يغمس الحديد في حامض الكبريتيك المركز وذلك من أجل تنظيفها من الصدأ والشوائب المختلفة .

5- يستخدم حامض الكبريتيك في عمليات التعدين المختلفة "Metallurgy" وفي عمليات تخزين البطاريات . كما تحضر بعض المعادن مثل النحاس والزنك عن طريق عمليات التحليل الكهربي لكبريتات هذه الفلزات . ومن الجدير بالذكر أن المحلول الإلكتروليتي الذي تحتويه البطاريات العادية المحتوية على الرصاص يتكون من 20% من حامض الكبريتيك .

6- يستعمل حامض الكبريتيك في تحضير الأصباغ والبويات المختلفة كما يستخدم في صناعة المفرقعات في تحضير الديناميت . وفي تحضير ثلاثي النيتروسليلوز T.N.T كما يستخدم في مصانع الحرير الصناعي في حمامات ترسيب الريون .

# الأسئلة

1- وضح مع الشرح كيف يمكن الحصول على الكبريت من المناجم ؟

2- بين الأشكال التآصلية للكبريت ؟ ثم بين استخداماته ؟

3- تكلم عن كبريتيد الهيدروجين وخواصه ؟

4- اشرح المركبات الأكسجينية للكبريت ؟

5- بين كيف يمكن الحصول على ثالث أكسيد الكبريت ثم أشرح خواصه بالمعادلات ؟

6- أشرح طرق صناعة حمض الكبريتيك ؟

7- بين الخواص الكيميائية لحمض الكبريتيك ؟

8- تكلم عن أحماض فوق الكبريتيك ؟

9- أذكر فوائد حمض الكبريتيك ؟

# الباب الرابع عشر
# معالجة المياه للمنازل والمصانع

# الباب الرابع عشر

# معالجة المياه للمنازل والمصانع

## أولاً : الماء للاستعمالات المنزلية :

### الخواص الطبيعية للماء :

الماء الطبيعي ليس نقياً فمياه الأمطار والثلوج وقطرات الندى هى المياه المقطرة الطبيعية لذاهى أنقى المياه الطبيعية وجميعها تحتوى على مواد ذائبة كالغازات والأملاح والأكاسيد ومواد عالقة مثل حبات الغبار وحبيبات اللقاح والسبورات وجميعها تأتي من تماس المياه المذكورة والثلوج . المواد الشائبة الموجودة بمياه الأنهار يحددها بالدرجة الأولى مسار تلك الأنهار والمناطق التى تمر فيها .

والمياه التى تسير بالمناطق الكلسية يتوقع أن تحوى نسبة كبيرة من أملاح الكالسيوم ، وتلك التى تمر بالمستنقعات أو بطبقات تحتوى على ترسبات عضوية يتوقع أن تحوى على نسبة كبيرة من مواد عضوية وثاني أكسيد الكربون . تتفاعل المواد الكيميائية الموجودة بالماء مثل حامض الكربونيك مع بعض المركبات الموجودة بالطبقات الأرضية مثل كربونات الكالسيوم وكربونات الماغنسيوم عند تلامس الماء معها لتكوين بيكربونات الكالسيوم والماغنسيوم المسببان لعسرة الماء .

$$CO_2 + H_2O + CaCO_3 \longrightarrow Ca(HCO_3)_2$$

$$CO_2 + H_2O + MgCO_3 \longrightarrow Mg(HCO_3)_2$$

ويتفاعل ثاني أكسيد الكربون الذائب بالماء مع الفيلدسبار (Feldspar) مكوناً كربونات البوتاسيوم الذائبة والطين والرمل مسبباً تعكر الماء .

$$K_2O.Al_2O_3.6SiO_2 + 2H_2O + CO_2 \longrightarrow K_2CO_3 + Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O + 4SiO_2$$

يتفاعل حامض الكربونيك مع الكبريتيدات مثل كبريتيد الحديد محرراً كبريتيد الهيدروجين ويتفاعل الأكسجين المذاب بالماء مع الكبريتيــدات غيــر الذائبة مكوناً الكبريتات الذائبة وحامض الكبريتوز أو الكبريتيك .

$$FeS_2 + 3H_2O + 10O_2 \longrightarrow 3FeSO_4 + 2H_2SO_4 + H_2SO_3$$

مياه الآبار العميقة قد تحتوى على نسب عالية من ملح الطعام كمــا يحوي ماء البحر على نسبة من الأملاح 3.1% ويشكل ملــح الطعــام 80% منها تقريباً . فائدة المياه الطبيعية تعتمد على طبيعة وكميــة المــواد الذائبــة والعالقة فيها .

تبلغ نقاوة الماء الصافي أكثر من 99.9% ويعبر عن تركيز المــواد الذائبة فيه بالوحدة الفيزيائيــة الجــزء بــالمليون (Part Per Million or PPM.) ولا تستعمل طريقة النسبة المئوية ، ويساوي الجزء بالمليون بدوره جرام/المتر المكعب أو ملجرام/لتر .

## مواصفات المياه المستعملة للأغراض المنزلية :

لكي يكون صالحاً للشرب وللاستعمالات المنزلية يجب أن يكون عديم اللون والرائحة وخالياً من البكتريات الجرثومية والمواد العالقة وأن يكون لــه مذاق مقبول . ومن أهم الشوائب الموجودة بمياه الشرب التى يجدر دراستها :

**أولاً : العكرة (Turbidity) :**

سبب عكرة الماء هو وجود دقائق لمواد صلبة عالقة به . يمكن قياس كمية هذه المواد العالقة بمعرفة مدى النقصان فى كثافة الضوء المار فى الماء أو بطريقة قياس شدة انتشار الضوء بزاوية 90 درجة على الحزمة الساقطة وتستعمل الطريقة الأخيرة بصورة خاصة عند التعامل مع المحاليل المخففة للمواد الغروية .

**ثانياً : اللون (Colour) :**

وجود اللون بالمياه الطبيعية يرجع بالدرجة الأولى إلى وجود مواد مستخلصة من أوراق وقشور الأشجار والمواد الخضرية وتحوى هذه المستخلصات مواد دابغة (Tannin) وحامض الهيوميك (Humic Acid) وأملاحهما مع مواد غروية ملونة والتى تعطى الماء لوناً أصفر بنياً . بتفاعل حامض التأين مع بعض الأيونات الذائبة فى الماء لتكوين مركبات تعطى الماء لوناً غامقاً .

ويجدر بالذكر أن الجسيمات الملونة فى المياه الطبيعية غالباً ما تكون غرويات ذات شحنة موجبة مثل الشب . الفحم المنشط (Activated Charcoal) وفحم الكوك ومواد أخرى لها خاصية الامتصاص يمكنها إزالة الألوان من المياه بصورة كفؤة .

يمكن قياس درجة تلوين الماء بمقارنته مع سلسلة من المحاليل الملونة القياسية وتحضير هذه من خلط نسب معينة من كلور بلاتينات البوتاسيوم ($K_2PtCl_6$) وكلوريد الكوبلت المائي ($COCl_2.2H_2O$) فعند خلط 1.245 جم من كلوربلاتينات البوتاسيوم مع 1.00 جم من كلوريد الكوبلت مع 100 سم من حامض الهيدروكلوريك المركز.

وعند تخفيف هذا الخليط إلى حجم لتر واحد مع الماء سيحوى علـى 500 ملجم من عنصر البلاتين وهذا المحلول يمثل 500 وحدة لون قياسـية . ويمكن الحصول على محاليل قياسية مختلفة التركيز من هذا المحلول وذلـك لاستعمالها لإيجاد درجة تلون الماء ويمكن قياس درجة تلـون المـاء كـذلك بمقارنته مع الواح زجاجية ذات ألوان قياسية . أعلى حد للماء الصالح للشرب هو 20 وحدة لون قياسية .

**ثالثاً : المذاق :**

تختلف مياه الشرب الجيدة بمذاقها وهذا بدوره يعتمد على طبيعة المواد المذابة فيه . بعض المواد التى تعطى مذاقاً غير مقبول ومنها وجـود نسـبة عالية من أملاح الماغنسيوم والحديد وغاز الكلور وخاصة عند وجود بعـض المركبات الفينولية وكذلك وجود بعض المواد التى تعطي مذاقاً عضوياً يشبه السمك أو مذاق الحشائش .

ويمكن إزالة أى طعم من الماء الذي يرجع مصدره إلى وجود مـواد عضوية بتعامل الماء مع كميات فائضة من الكلور يتبعها عملية إزالة الكلور الفائض .

ويمكن كذلك تحسين مذاق الماء بواسطة إشـباعه بـالهواء بـأبراج مصممة لذلك الغرض أو بواسطة امراره على الكربون المنشط ومن الجـدير بالذكر أن الكربون المنشط يمكن استعماله لتحسين لون وطعم ورائحة المـاء سوية .

**تعقيم مياه الشرب :**

يجب أن تكون مياه الشرب خالية من البكتريا المضرة ويمكن استعمال الكلور لتعقيم مياه الشرب وذلك بإضافة كمية تشـكل مـن 0.1-0.4 جـزء

بالمليون . تكون رائحة الكلور ظاهرة بمياه الشرب عند وجود بكميات تزيد على 0.4 جزء بالمليون .

يتفاعل الكلور مع الماء مكوناً حامض الهايبوكلوروز وهو مادة مؤكسدة قوية.

$$Cl_2 + HOH \rightleftharpoons HOCl + H^+ + Cl^-$$

ويمكن استعمال المحاليل المائية للمسحوق القاصر أو هايبوكلوريت الصوديوم لتعقيم الماء لأنها تعطى حامض الهايبوكلوروز .

ولقد وجد أن الكلور المتبقي فى الماء يكون أكثر فعالية بالتعقيم عند ما يكون بشكل مركب من مركبات الأمونيا يسمى الكلورامين حيث يمكن للكلور احلال محل ذرة واحدة أو أكثر من ذرات الهيدروجين فى جزيئة الأمونيا بالإضافة إلى أن هذه المواد لا تعطي رائحة الكلور بالماء .

$$NH_3 + Cl_2 \rightleftharpoons NH_2Cl + H^+ + Cl^-$$

$$NH_3 + HOCl \rightleftharpoons NH_2Cl + HOH$$

كلورامين أحادي Monochloramine

$$NH_2Cl + Cl_2 \rightleftharpoons NHCl_2 + H^+ + Cl$$

$$NH_2Cl + HOCl \rightleftharpoons NH_2Cl + HOH$$

كلورامين ثلاثي Trichloramine

من التفاعلات السابقة يتضح أن انخفاض تركيز أيون الهيدروجين يساعد على تكوين حامض الهايبوكلوروز وكذلك الكلورامين لذا فإن أحسن ظروف لتعقيم المياه بواسطة الكلورامين تكون برقم هيدروجيني يقارب pH) (8 = . ولضمان تعقيم المياه بصورة جيدة يجدر استعمال كميات فائضة من

الكلور وذلك لأن جزء من الكلور قد يتفاعل مع مواد شـــائبة مختزلـــة مثـــل المواد العضوية أو غير العضوية ويمكن بعدئذ إزالة كميات الكلور الفائضـــة بواسطة ثاني أكسيد الكبريت أو الهايبو بعد مرور فترة من الزمن .

$$SO_2 + Cl_2 + 2HOH \longrightarrow H_2SO_4 + 2HCl$$

$$2Na_2S_2O_3 + Cl_2 \longrightarrow Na_2S_4O_5 + 2NaCl$$

**كمية الكلور المطلوبة (ChlorineDemand) :**

وهى كمية الكلور مقاسة بالجزء بالمليون التى تعطي كلـــور متخلـــف بالماء يساوي 0.1 جزء بالمليون بعد تماس لمدة 10 دقائق . الكلور المتبقـــي يمكن أن يكون بصورة كلور أو أيون الهيبوكلوريت أوحامض الهيبوكلوروز وهذه جميعها تسمي بالكلور الحر المتبقي والتى يجب أن تميز عن متخلفـــات الكلور المتفاعلة وهى الكلورامينات .

ويمكن قياس كمية الكلور فى كل من هاتين المجمـــوعتين بواســـطة تفاعل الكلور مع الاورثوطوليدين والذي يعطى لوناً أصفر . فـــالكلور الحـــر يتفاعل بسرعة وتتناسب كميته مع اللون الأصفر الناتج بعد 5 ثوان من بـــدء التفاعل أما مجموع كمية الكلور الكلية الموجودة فإنها تتناســـب مـــع اللـــون الأصفر الناتج بعد مرور 5 دقائق على التفاعل بين الاثنيني .

يستعمل الأوزون والاشعة فوق البنفسجية لتعقيم مياه الشرب والميـــاه المستعملة بالصناعة ويمكن التخلص من 99% من عدد البكتيريات الموجودة بهذه الطرق .

ومقياس التعقيم الجيد لمياه الشرب هـو الـتخلص مـن البكتريـات الموجودة إلى أقل درجة ممكنة . تستعمل البكتريا (ب كولي) كؤشر لدرجـة تلوث الماء عند إجراء الفحص البكتيريولوجي .

هذه البكتريا ليست مرضية ولكن يمكن تشخيصها بسـهولة ويكـون درجة تواجدها بمثابة دليل لتواجد بكتريات مرضية معوية ومؤشراً لـدرجات تلوث الماء ويستوجب أن يكون الماء خالياً من هذه البكتريا بحجم لا يقل عن 10 سم$^3$ .

وتعطى نتائج التحليل عادة بوجود هذه البكتريـات أو عدمـه مبتـدئاً بـ10 سم من الماء و100 سم$^3$ فمثلاً لا توجد فى 1 سم ولكن موجودة فـى 10 سم ولا توجد فى 10 سم$^3$ ولكن موجودة فى 100 سم$^3$ وهكذا .

ويمكن إجراء تحليل بكتريولـوجي كامـل للمـاء وذلـك بحسـاب المستعمرات الناتجة من خلط 0.1 سم$^3$ 1.0 سم$^3$ من الماء المطلوب تحليله مع خليط معقم من صمغ الآجار (Agar) ومواد معذية وتركه فى حضانة لمـدة 24 ساعة . الماء الجيد يجب أن يعطي أقل من عشرة فى السنتمتر المكعـب الواحد .

**<u>بعض النواحي الصحية الأخرى في مياه الشرب :</u>**

يجب استعمال المواد المناسبة لجميع السطوح التى فى تماس مع مياه الشرب وذلك فى أنابيب النقل والمضخات والخزانات . فمـثلاً كـان معـدن الرصاص يستعمل بكثرة فى أنابيب نقل مياه الشرب .

وهذا المعدن يذوب فى درجة ما بالماء الحاوي علـى ثـاني أكسـيد الكربون أو الحوامض العضوية بالإضافة إلى أن كلوريد الرصاص ذائب إلى حد ما فى الماء واستعمال مثل هذه المعادن فى أنابيب مياه الشرب يعرضـها

للتلوث بأيونات الرصاص السامة ونتيجة لذلك استبدلت مثل هــذه الأنابيــب بأنواع تسبب أقل تلوثاً للمياه وأرخص ثمناً مثل الأنابيب الحديدية والنحاســية والبلاستيكية .

وجود أيون الفلوريد بمياه الشرب له تأثير كبير على صحة الإنسان لذا تعمد مؤسسات مياه الشرب بكثير من دول العالم على إضافة أيون الفلوريــد إلى الماء عند عدم وجوده بصورة طبيعية .

وبينت الدراسات والبحوث على معرفة تأثير أيــون الفلوريــد علــى تسوس أسنان الأطفال بأعمار (9 إلى 11) و(12-14) سنة . أن تواجد أيون الفلوريد بمياه الشرب بمقدار 1.0 إلى 1.6 جزء بالمليون يقلل مــن تســوس الأسنان أو فقدانها أو الحاجة إلى حشوها بنسبة تقــارب 60% وأن أحســن النتائج كانت عند استعمال 1.6 جزء بالمليون من أيون الفلوريد بمياه الشرب. اثبتت البحوث كذلك أن وجود أيون الفلور فى مياه الشرب بحدود جزء واحد بالمليون ليس له تأثير سيئ على صحة الإنسان وليس له تأثير علــى نســبة الوفيات .

**<u>التحليل الكيميائي للمياه الطبيعية :</u>**

المياه الطبيعية محاليل مخففة جداً لذا تتأثين فيها جميع الأملاح الذائبة ونتيجة لذلك فإن التحليل الكيميائي للأملاح الذائبة يعطــي كميــة الأيونــات الموجبة كأيون الكالسيوم والماغنسيوم والصــوديوم والحديــد والبوتاســيوم والألمنيوم والأيونات السالبة مثل أيون الكلوريــد والكبريتــات والكربونــات والبيكربونات والكبريتيت والنترات والنتريت والفلوريد وكذلك يعطى التحليل الكيميائي كمية السليكا ومجموع المواد الصلبة الذائبة والأمونيا الحرة والمواد العضوية والأكسجين المذاب ودرجة الحموضة والمواد الصلبة غير الذائبة .

والأيونات فى الماء قد يأتي مصدرها من أملاح عديدة فأيون الكالسيوم مثلاً قد يكون مصدره من كبريتات أو كلوريد أو كربونـــات أو بيكربونـــات الكالسيوم ولمعرفة المصدر الرئيسي لأيون الكالسيوم مــثلاً يجــب معرفــة الطريق الذي سلكته المياه أثناء جريانها والسبب الرئيسي للعسرة فى الماء هو وجود أيونات الكالسيوم والماغنسيوم .

وتتفاعل هذه الأيونات وكذلك أيونات الحديد والالمنيوم مع الصـــابون مكونة مواد لزجة غير ذائبة تترسب على جدران المغاسل والأوانـــي وعلـــى النسيج . عند تسخين الماء الحاوي على أيونات البيكربونات يتحرر غاز ثاني أكسيد الكربون تاركاً أيون الكربون والماء وتتفاعل أيونات الكربونات النـــاتج مع كمية مكافئة من أيون الكالسيوم الموجود اعتيادياً بكثرة مكوناً كربونـــات الكالسيوم غير الذائبة فى الماء وبذلك تزال هذه العسرة .

$$2HCO_3^- \longrightarrow CO_3^= + CO_2 + H_2O$$

$$Ca^{++} + CO_3^= \longrightarrow CaCO_3$$

مثل هذه العسرة تسمى بالعسرة المؤقتة أو عسرة الكربونات والعسرة المتبقية بعد مثل هذه العملية تسمي بالعسرة الدائمة أو عسرة غير الكربونات .

وتحسب العسرة فى الماء على أســـاس كميـــة كربونـــات الكالســـيوم ($CaCO_3$) معبرة كأجزاء بالمليون لما يكافئ مجمـــوع الأيونـــات المســـببة للعسرة . وعلى سبيل المثال 40 جزء بالمليون من أيون الكالســـيوم أو 24.3 جزء بالمليون من أيون الماغنسيوم أو 55.9 جزء بالمليون من أيون الحديـــد يكافئ 100 جزء بالمليون من كربونات الكالسيوم . أمـــا بالنســـبة للأمـــلاح الذائبة يمكن احتساب الكمية المكافئة من كربونات الكالسيوم الطرق الحسابية البسيطة .

## طرق إيجاد عسرة الماء :

**هناك طرق عديدة لإيجاد مقدار عسرة الماء ومنها :**

### 1- طريقة رغوة الصابون :

تعتمد هذه الطريقة على أن الصابون لا يكون رغوة ثابتة بالماء العسر وكذلك عند إضافة محلول الصابون إلى الماء العسر فالصابون يتفاعل مع أيونات الكالسيوم ليكون مواد راسبة وبذلك يزيل تلك الايونات تاركاً ماء غير عسر والذي يمكن للصابون أن يكون فيه رغوة ثابتة .

$$Ca^{++} + 2C_{17}H_{35}COONa \longrightarrow 2Na^{+} + (C_{17}H_{35}COO)_2Ca$$

يمكن معرفة مجموع العسرة الموجودة بالماء من معرفة حجم محلول صابون قياسي الذي يعطي رغوة ثابتة مع 50 أو 100 سم$^3$ من الماء العسر . ويمكن كذلك معرفة مقدار العسرة الثابتة من حجم محلول الصابون القياسي الذي يعطي رغوة ثابتة مع 50 إلى 100 سم$^3$ من الماء العسر بعد غليانه (أى بعد تجزئة أى بيكربونات موجودة فيه) ومن الفرق بين الحجمين أعلاه يمكن معرفة كمية العسرة المؤقتة والمتسببة من وجود البيكربونات .

### 2- الترسيب بواسطة الكربونات القلوية (Alkali Carbonate) :

تعتمد هذه الطريقة على معرفة كمية الكربونات الفلزية اللازمة للتفاعل مع أيونات الكالسيوم والماغنسيوم الموجودة بحجم معين من الماء مكونة رواسب حسب التفاعلات التالية :

$$Ca^{++} + SO_4^{=} + Na_2CO_3 \longrightarrow 2Na^{+} + SO_4 + CaCO_3$$

$$Mg^{++} + 2Cl + 2NaOH \longrightarrow Mg((OH)_2 + 2Na^{+} + Cl^{-}$$

بذلك يمكن إيجاد العسرة الكلية ولتعيين العسرة الدائمـــة نجــد كميـــة الكربونات القلوية اللازمة للتفاعل مع الأيونات المتبقية بكمية من الماء بعــد تسخينه لدرجة الغليان ثم تبريده وترشيحه والفرق بين العسرة الكلية والعسرة الدائمية يعطي قيمة العسرة المؤقتة .

**3- طريقة الكاشف :**

تعتمد هذه الطريقة على تفاعل أيونات الكالسيوم والماغنسيوم الموجودة الماء العسر مع مركب عضوي يضاف للماء تدريجياً حيـــث يـــتم اختفائهـــا كأيونات حرة باستعمال كاشف خاص يبدل لونه . عند اختفاء جميع أيونـــات الماغنسيوم والكالسيوم .

ويمكن معرفة كمية الماء العضوية اللازمة لذلك ومنها كمية العســـرة الكلية فى الماء ويجرى هذا التفاعل فى محلول منظم ذو رقم هيدروجيني 10. أن المركب العضوي المستعمل يدعي (EDTA) .

وهو :

```
HOOCH2       H    H       CH2COOH
 |           |    |        |
 N-----------C----C--------N
 |           |    |        |
HOOCH3       H    H       CH2COOH
```

Ethylenediamine tetra acetic acid (EDTA)

رابع حامض الخليط – ثاني أمين الاثيلين

**إزالة العسرة من مياه الشرب للاستعمال المنزلي :**

يمكن إزالة العسرة من المياه المعدة للاســـتعمال المنزلـــي بواســـطة المبادلات الأيونية (Ion Exchangers) مثل الزيولايت (Zeolite) والذي قد

يكون طبيعياً أو صناعياً وتتم عملية إزالة العسرة بإمرار الماء علـــى مـــادة الزيولايت الصلبة حيث يجرى تبادل أيونات الكالسيوم والماغنسيوم الموجودة بالماء مع أيونات الصوديوم الموجودة على سطح المادة الصـــلبة الخـــارجي وعلى سطوح الشبكات الداخلية فيها .

$$\left.\begin{matrix} Ca \\ \\ Mg \\ \end{matrix}\right| \begin{matrix} (HCO_3)_2 \\ \\ SO_4 \\ Cl_2 \end{matrix} + Na_2Ze \longrightarrow \left.\begin{matrix} Ca \\ \\ Mg \end{matrix}\right| Ze + Na_2 \left| \begin{matrix} (HCO_3)_2 \\ SO_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right.$$

وبهذه العملية يجرى إزالة الايونات الموجبة المسببة للعسرة حيث تـم استبدالها بما يكافئها من أيونات الصوديوم .

وعندما تبدأ كفاءة المبادل الأيوني بالانخفاض نتيجة استبدال الكالسيوم والماغنسيوم بأيونات الصوديوم يستوجب تنشيط المبادل الأيوني وذلك بغسل المبادل الأيوني بالماء أولاً لإزالة الحصى والرمل والمواد الصلبة العالقة ثـم يمرر محلول مركز من ملح الطعام حيث يتم عكس التفاعل المذكور أعلاه . ويستوجب غسل المبادل الأيوني بعد ذلك بالماء لإزالـــة الملـــح ، وأمـــلاح الكالسيوم والماغنسيوم والحديد الذائبة والتى تكونت نتيجة عملية التنشيط .

$$\left.\begin{matrix} Ca \\ \\ Mg \end{matrix}\right| Ze + 2NaCl \longrightarrow Na_2Ze + \left.\begin{matrix} Ca \\ \\ Mg \end{matrix}\right| Cl_2$$

وإجراء عملية التنشيط قبل إحلال جميع أيونات الصوديوم يساعد على عدم السماح لعناصر القلويات الأرضية من سد المسامات المؤدية إلى التراكيب والسطوح الداخلية لحبيبات المبادل الأيوني وهذا بدوره يعني سهولة إدامة المبادل الأيوني وسرعة إعادة تنشيطه . تزال العسرة من المياه المعدة للاستعمال المنزلي بواسطة الطرق الترسيبية على أن يعقب ذلك عملية ترشيح جيدة وتعامل بالكربون المنشط والكلور .

والعسرة الموجودة بالمياه المستعملة للأغراض المنزلية تعطى رواسب مع الصابون كما ذكر سابقاً مسببة أضراراً كثيرة نتيجة لترسب الصابون غير الذائب بالإضافة إلى تكوين الرواسب الصلبة على أجهزة التسخين والبرادات .. ألخ . ويجدر بالذكر أن المنظفات الحديثة والشائعة الاستعمال لا تعطي رواسب مع العسرة الموجودة فى الماء .

**استخلاص مياه الشرب من ماء البحر :**

يحوى ماء البحر على أملاح بنسبة 3.6% أو ما يعادل 36.000 جزء بالمليون يكون ملح الطعام ما يزيد على 77% منها وكلوريد الماغنسيوم حوالي 11% وكبريتيات الماغنسيوم 4.8% وكبريتات الكالسيوم 3.6% وكبريتات البوتاسيوم 2.4% وبروميد الماغنسيوم 0.2% وكربونات الكالسيوم 0.3% وأملاح أخرى بكميات قليلة . ولأجل الحصول على مياه صالحة للشرب من ماء البحر يستوجب إزالة الأملاح منه بطرق اقتصادية . من المحاولات التى جرت بذلك الخصوص خلال الحرب العالمية الأولي لتزويد الجنود بكميات قليلة من مياه الشرب من ماء البحر فى الحالات الضرورية وذلك باستخدام المبادلات الأيونية مثل زيولات الفضة .

$$Ag_2Ze + \begin{matrix} Ca^{++} \\ Mg^{++} \\ Na_2^{++} \\ K_2^{++} \end{matrix} \longrightarrow \left. \begin{matrix} Ca^{++} \\ Mg^{++} \\ Na_2^{++} \\ K_2^{++} \end{matrix} \right| Ze + Ag^{+}$$

ويترسب أيون الفضة الناتج بواسطة كمية مكافئة من أيونات الكلوريد والكبريتات والموجودة أصلاً بماء البحر وبذلك يتم إزالة معظم الأيونات الموجبة والسالبة . ولأجل توفير كميات كبيرة من مياه الشرب من ماء البحر يمكن استعمال عمليات التقطير ذات المراحل المتعددة أوعمليات التبخير المتعدد المراحل أو طريقة الفرز العشوائي بالكهرباء أى الديزلة Electrodialysis أو طريقة الانجماد .

ويمكن إزالة الأملاح من ماء البحر بواسطة استعمال المبادلات الأيونية (Iron Exchangers) كذلك بالوقت الذي يمكن الحصول على ماء نقي باستخدام جميع هذه الطرق إلا أن كلفة الماء المنتج وكميته تحدد الطريقة التى يجدر اتباعها حسب الظروف الموقعية .

والطرق التى تستعمل عمليات التقطير والتبخير مبنية على فصل الماء على شكل بخار ويجري بعد ذلك تكثيف البخار بطريقة يمكن استعادة أكبر مقدار من طاقته الحرارية لغرض استعمالها مرة أخرى مع التخلص من المحلول المركز الناتج ويمكن استخلاص ملح الطعام وأملاح أخرى من هذا المحلول لغرض زيادة اقتصادية المشروع . فى مثل هذا النوع من وحدات استخلاص المياه العذبة يستعمل عادة البخار الخارجي بعد استعماله فى عمليات رئيسية أخرى ويجدر التأكيد بأن كلفة الطاقة وكفاءة استعمالها يشكل العامل الأساسي فى اقتصاديات المشروع .

تعتمد طريقة الانجماد على تبريد ماء البحر وانجماده لتكوين خليط من بلورات الثلج ومحلول ملحي مركز حيث تفصل بلورات الثلج وتغسل وتصهر لتعطي ماء نقياً .

يمكن استعمال المبخرات التى تعمل على الطاقة الشمسية لإنتاج كميات محدودة من المياه النقية من ماء البحر وهناك إمكانية لتطوير هذه الطريقة لجعلها أكثر عملية .

## ثانياً : الماء للاستعمالات الصناعية :

### معالجة المياه للاستعمالات الهندسية :

فى بعض المجالات الهندسية والصناعية تستعمل المياه الطبيعية أو مياه البحار مباشرة بدون معاملتها وفى حالات أخرى يستوجب أن تكون المياه المستعملة ذات مواصفات عالية تفوق مواصفات مياه الشرب .

والمياه المطلوبة للصناعات الالكترونية مثلاً يجب أن تكون نقية جداً وكذلك الحال بالمفاعلات النووية والمراجل ذات الضغط العالي التى تعمل بدرجات حرارة تفوق الدرجة الحرجة للماء . المياه المستعملة بالمبادلات الحرارية والمراجل تعامل بصورة خاصة لغرض إزالة المواد التى تسبب ترسبات وقشور على سطوح التسخين والتبريد ويتطلب كذلك إزالة المواد المسببة للتآكل .

واستعمال المياه غير المعاملة أو التى تعامل بصورة غير صحيحة قد يسبب كوارث صناعية منها إنفجار المراجل وتلف وتآكل المعدات بسرعة . ومعاملة المياه للأغراض الصناعية يعتد على مواصفات الماء المطلوب وكمياته وكذلك على نوعية الشوائب الموجودة بالماء الخام ويجدر بالذكر أن

المنشآت الهندسية والصناعية قد تتطلب استعمال أكثر من نـــوع واحـــد مـــن الماء. وعند إزالة الشوائب الموجودة بالماء الخام بالطرق الترسيبية ، ترسب المواد المراد إزالتها بإضافة مواد كيميائية إلى الماء وتزال بعد ذلك الرواسب المتكونة . ولتفهم هذه العمليات بصورة دقيقة يجدر الرجـــوع إلـــى الأســـس العلمية لعمليات الترسيب .

**معاملة الماء المحتوى على بيكربونات (أو العسرة المؤقتة) :**

العسرة المؤقتة والمتسببة من جراء وجود بيكربونـــات الكالســـيوم أو الماغنسيوم بالماء تترسب عند تسخين الماء وكنتيجة لذلك تتكون رواسب على أنابيب المبادلات الحرارية والسطوح الساخنة .

$$Mg(HCO_3)_2 \longrightarrow MgCO_3 + H_2O + CO_2$$

مما يؤثر على كفاءة عملية انتقال الحرارة ، ويمكن تلافي ذلك بمعاملة المياه بالطرق الكيميائية .

**الترسيب بواسطة الجير المطفئ $Ca(OH)_2$ :**

إحدى المواد الكيميائية الشائعة الاستعمال لإزالة بيكروبونات الكالسيوم والماغنسيوم من الماء هى الجير المطفئ ، أو هيدروكسيد الكالسيوم . إن هذه المادة تصنع عادة من حرق حجر الكلس $CaCO_3$ بأفران عمودية أو دوارة – بدرجة حرارة تزيد على 900°م حيث تتحلل كربونات الكالسيوم إلى أكســـيد الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون والأخير يمكن فصله من الغـــازات الأخـــرى بواسطة امتصاصه بمحلول كربونات الصوديوم أو البوتاســـيوم أو بواســـطة

محاليل أول أو ثاني أمين الايثانول بأبراج امتصاص معدنية ويحـــرر الغـــاز بعدئذ من المحاليل المذكورة بالتسخين حيث يعاد استعمالها مرة أخرى .

يبرد أكسيد الكالسيوم الخارج من الفرن بالهواء الـــذي يســـتعمل فـــي إحراق الوقود بعدئذ وبذلك يمكن استرجاع كمية كبيرة من الطاقة .

يعامل أكسيد الكالسيوم البارد مـــع البخـــار لكـــي يعطـــي مســـحوق هيدروكسيد الكالسيوم أو مع الماء لكي يعطي مســـتحلب الجيـــر (Milk of Lime) .

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

لترسيب جزئ واحد من بيكروبونات الكالسيوم يستعمل جزء واحـــد من الجير المطفئ .

$$Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

ولترسيب جزء من بيكربونات الماغنسيوم لغرض التخلص من العسرة تستعمل جزيئتين من هيدروكسيد الكالسيوم وذلك لتكوين هيدروكسيد الكالسيوم وذلك لتكوين هيدروكسيد الماغنسيوم وكمية مكافئة من بيكربونات الكالســـيوم والتى يجب التخلص منها بواسطة كمية مكافئة من ماء الجيـــر لـــذا يجـــب استعمال ضعف الكمية من ماء الجير للتخلص من العسرة الناتجة عن وجـــود بيكربونات الماغنسيوم مقارنة مع بيكربونات الكالسيوم .

$$Mg(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Mg(OH)_2\downarrow + Ca(HCO_3)_2$$

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

أو

$$Mg(HCO_3)_2 + 2Ca(OH)_2 \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2CaCO_3 + 2H_2O$$

إن التصرف المختلف لبيكربونات الكالسيوم والماغنسيوم عند إضافة ماء الجير لإزالة العسرة يرجع إلى قيم ثابت حاصل الإذابة لهيدروكسيد الماغنسيوم وكربونات الماغنسيوم وهيدروكسيد وكربونات الكالسيوم .

**استعمال مركبات الفوسفات :**

يمكن استعمال عدد من مركبات الفوسفات ، مثال : ثالث أورثوفوسفات الصوديوم ($Na_3PO_4$) وسادس ميتافوسفات الصوديوم $(NaPO_4)_6$ وذلك بإضافة عدة أجزاء بالمليون إلى الماء لمنع تكوين الرواسب فى المكثفات والمبادلات الحرارية والمراجل البخارية من جراء عسرة البيكربونات أو عند وجود أيونات الكالسيوم أو الماغنسيوم .

وتكون الفوسفات مواد معقدة ذائبة مع تلك الأيونات أو مواد راسبة طرية أو غروية ولا تكون قشوراً صلبة على السطوح الساخنة . ويمكن إزالة هذه المواد من مياه المراجل البخارية مع الرواسب والمواد العالقة والأملاح المتركزة والمتجمعة بعملية تصريف الماء من قاع المرجل أو الغلاية . وأحياناً تضاف سادس الميتافوسفات بنسبة 2 جزء بالمليون عند وجود أيون الكالسيوم بنسبة تقل عن 200 جزء بالمليون بالماء المستعمل للمراجل البخارية .

وبالحرارة العالية داخل المراجل يجرى تحويل سادس الميتافوسفات إلى الاورثوفوسفات ويترسب الكالسيوم بشكل كربونات أو أورثوفوسفات حيث يجرى التخلص منه بواسطة عملية التصريف من قاع المرجل . وهناك بعض المواد العضوية مثل النشا والمواد الدابغة ومواد غروية أخرى تستعمل لتكوين

طبقة ممدصة (Adsorbed) على السطح الخارجي لكربونـــات الكالســيوم المترسبة بحيث تمنع نموها وتساعد كذلك على إبقائها بصورة عالقة بالمـــاء وتمنع ترسبها . أن فعل الميتافوسفات مع الكالسيوم هو مشابه لمثل هذه الفعل.

**<u>معاملة المياه مع الومينات الصوديوم :</u>**

تحضر الومينات الصوديوم من تفاعل نفايات معدن الالمنيــوم أو أول أكسيد الالمنيوم المائي مع هيدروكسيد الصوديوم .

$$2Al + 6NaOH \longrightarrow 2Na_3AlO_3 + 3H_2$$

$$2Al + 2NaOH + 2H_2O \longrightarrow 2NaAlO_3 + 3H_2$$

تتحلل الومينات الصوديوم بالماء لتعطــي هيدروكســيد الالومنيــوم وهيدروكسيد الصوديوم :

$$Na_2AlO_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3Na^+ + 3OH^-$$

$$NaAlO_2 + 2HOH \rightleftharpoons Al(OH)_2 + Na^+ + OH^-$$

وعند إضافة هذا المركب إلى الماء المراد معاملته فإنه يزيل العســرة المؤقتة الناتجة عن وجود البيكربونات وكــذلك يرســب أيونــات الكالســيوم والماغنسيوم الموجود على شكل أملاح أى (العسرة الدائمة) إذ يتفاعل أيــون الهيدروكسيد مع بيكربونات الكالسيوم فيرسبها على شكل كربونات ويحــرر بنفس الوقت أيون الكربونات الذي بدوره يرسب أيونات الكالسيوم الموجــودة على شكل أملاح غير البيكربونات .

ويتفاعل أيون الهيدروكسيل كذلك مــع أيــون الماغنســيوم فيرســبه كهيدروكسيد الماغنسيوم ويمكن ترسيب أيونات الكالسيوم المتبقيــة بإضــافة

كربونات الصوديوم . بالإضافة إلى ما تقدم يكون هيدروكسيد الالمنيوم راسب جلاتيني يساعد على التخلص من المواد العالقة أثناء عملية الترسيب .

$$2OH^{-} + Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3 + CO_3^{--} + 2HOH$$
$$2OH^{-} + MgSO_4 \longrightarrow Mg(OH)_2 + SO_4^{--}$$
$$CO_2^{--} + CaSO_4 \longrightarrow CaCO_3 + SO_4^{--}$$
$$Na_2CO_3 + CaCl_2 \longrightarrow CaCO_3 + 2NaCl$$

تستعمل الومينات الصوديوم اعتيادياً كمادة مخثرة وذلك بإضافة نسبة قليلة منها إلى الماء حيث تقوم بدور المساعد على التخلص من الرواسب والمواد العالقة بالإضافة إلى ترسيب جزء من أيونات البيكربونات والكالسيوم والماغنسيوم الموجودة بالماء .

<u>معاملة المياه المحتوية على العسرة الدائمة :</u>

تسبب العسرة الدائمة أملاح الكالسيوم والماغنسيوم الذائبة بالماء من غير الكاربونات مثل الكبريتات والكلوريدات التى لا يمكن إزالتها بالتسخين .

لإزالة أيونات الكالسيوم والماغنسيوم بطرق الترسيب يستوجب تحول جميع أيونات الماغنسيوم إلى هيدروكسيد الماغنسيوم وأيونات الكالسيوم إلى كربونات الكالسيوم حيث يتم إزالتهما على شكل رواسب ويستعمل لهذه العملية الجير المطفأ وكربونات الصوديوم وتسمي هذه الطريقة بطريقة الجير – الصودا ويمكن أن تجرى بالحالة الباردة أو الساخنة وتستعمل هذه الطريقة للتخلص من العسرة المؤقتة والدائمة .

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Mg(OH)_2\downarrow + CaCl_2$$
$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + 2NaCl$$
$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

$$MgSO_4 + Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Mg(OH)_2\downarrow + CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

تستعمل الطريقة الباردة عادة لمعاملة مياه التبريد ومياه الإسالة حيث تتم الإزالة الجزئية للعسرة ويتم التخلص من البيكربونات كما ذكر سابقاً باستعمال الجير المطفأ والذي هو رخيص الثمن بالإضافة إلى إزالة أى كمية يرغب فيها من أيونات الماغنسيوم باستعمال كربونات الصوديوم معتمداً على اقتصادية عملية التصفية .

وحتى يتم إزالة أكبر كمية من أيونات الكالسيوم والماغنسيوم يستوجب استعمال كمية فائضة من الهيدروكسيد والكربونات لكي يقلل من ذوبان كربونات الكالسيوم وهيدروكسيد الماغنسيوم .

ونعلم أن التفاعلات الأيونية سريعة بالمحاليل المركزة ولكنها بطيئة بالمحاليل الباردة والمخففة جداً كما هو الحال بهذه الطريقة . لذا يتوقع أن تكون عملية الترسيب بطيئة جداً وقد يمضى بعض الوقت قبل ظهور أية رواسب .

وظهور الرواسب بالمحاليل المخففة والباردة يعتمد على تكوين نويات لبلورات المواد الغير ذائبة أولاً ثم يعقبها نمو تلك النويات لتكوين بلورات قابلة للترسيب وفى ظروف الترسيب المذكورة يتوقع بلورات صغيرة بحجوم دقائق المواد الغروية لها سطوح كبيرة تمدص عليها بعض الأيونات مما يعطيها شحنة سالبة أو موجبة ويساعد ذلك على صعوبة تركيدها وترسيبها .

بالإضافة إلى أن مثل هذه الدقائق لها ذوبان أكثر من ما إذا كانت بلوراتها أكبر حجماً لذلك تكون هذه المحاليل فوق درجة الإشباع بالنسبة لتلك

المواد مما سيؤدي حتماً إلى ترسيب الكميات الفائضة بعدئذ في الخزانات والأنابيب .

من الطرق الناجحة لتقليل ظاهرة فوق الإشباع فى مثل هذه الحالات هو وضع الماء المحتوى على المواد المتفاعلة ونواتج التفاعل تماس مع الرواسب الناتجة من العمليات السابقة فمثل هذا التماس يكون بمثابة تعرض المحلول فوق المشبع إلى سطوح نويات التبلور وهذا يساعد على التفاعل وعلى تكوين بلورات كبيرة الحجم التى ترسيب بسهولة ، ويوضع حد لحالة فوق الإشباع والترسبات الناتجة عنها بالأنابيب والخزانات .

**<u>المواد المسببة للتآكل في المياه الطبيعية :</u>**

المياه غير المعالجة قد تحتوى على مواد تسبب التآكل فى المراجل ويعتبر الأكسجين من المواد الرئيسية المسببة للتآكل فى مياه المراجل . يذوب الأكسجين بالماء عادة بنسبة 7 سم$^3$ باللتر الواحد وكذلك ثاني أكسيد الكربون الذي يكون موجوداً بكميات مختلفة مسبباً تآكلاً بأنابيب البخار .

ويجب أن يكون تركيز الأكسجين فى مياه المراجل أقل من 0.05 جزء بالمليون بالنسبة للمراجل التى تعمل بالضغط الواطئ ونسبة 0.01 جزء بالمليون بالنسبة للمراجل التى تعمل بالضغط العالي .

ولإزالة الغازات الذائبة بالماء تستعمل وحدات طرد الهواء وهذه تعمل عادة تحت ضغط متخلخل ويتلامس الماء النازل من الأعلى والحاوي على الغازات الذائبة مع تيار البخار المفتوح الذي يدخل من أسفل الوحدة حيث يساعد ارتفاع درجة الحرارة وتعرض الماء إلى البخار بصورة مباشرة إلى طرد معظم الغازات من المكثف حيث الضغط الواطئ لا يساعد على ذوبانها.

ويمكن إيقاف فعل التآكل للأكسجين بمياه المراجل بواسطة استعمال مواد مختزلة فللمراجل التي تعمل بضغط أقل من 45 ضغط جوي يستعمل كبريتيت الصوديوم الذي يتحد مع الأكسجين مكوناً كبريتات الصوديوم .

$$2Na_2SO_3 + O_2 \longrightarrow 2Na_2SO_4$$

ولا يمكن استعمال كبريتيت الصوديوم للمراجل التي تعمل بضغط يزيد على 45 ضغط جوي وذلك لتكوين غاز ثاني أكسيد الكبريت نتيجة لتحللها .

وتستعمل في هذه الحالة مادة الهايدرازين التي تضاف اعتيادياً كسائل بنسبة 90% وعند تحلل هذه المادة بدرجات حرارة عالية تزيد على 350°م مثلاً فإنها تعطي غازات ليس لها تأثير سيئ .

$$NH_2NH_2 + O_2 \longrightarrow N_2 + 2HOH$$

$$NH_2NH_2 \longrightarrow 4NH_3$$

الوزن الجزئي للهيدرازين قليل بالنسبة لكبريتيت الصوديوم لذا فإن الكمية المستعملة من الهيدرازين لتعامل كمية معينة من الأكسجين تساوي $^1/_8$ الكمية المطلوبة من كبريتيت الصوديوم .

ويمكن قياس الهيدرازين المتبقية بمياه المراجل بواسطة الطرق اللونية (Calorimetric Methods) هذا ويجب أخذ الحذر عند التعامل بهذه المادة لأنها تسبب التهابات جلدية مزمنة (Dermititis) .

بعض الأملاح الذائبة مثل كلوريد الماغنسيوم يمكن أن تتحلل بالماء بدرجات حرارة تزيد على 200°م محررة كلوريد الهيدروجين وتصل درجة التحليل لهذه المادة لنسبة 25% بدرجة حرارة 600°م وأن وجود حامض

السليسيك يعمل كعامل مساعد للتفاعل ولــذا تتكــون كميــات مــن كلوريــد الهيدروجين بمياه المراجل بدرجات حرارة أوطأ من 600°م لوجود حــامض السلسيك .

$$MaCl_2 + 2HOH \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2HCl$$

يتحلل كذلك كلوريد الكالسيوم بنفس الطريقة ولكن بــنفس أقــل مــن كلوريد الماغنسيوم .

## معاملة المياه بالمبادلات الأيونية :

المياه المستعملة فى تبريد المفــاعلات النوويــة ، والتــى تســتعمل بالمراجل البخارية التى تعمل بدرجات حرارة مساوية أو أكثر مــن درجــة الحرارة الحرجة للماء يجب أن تكون ذات نقاوة عالية . ومثل هذه المياه يمكن الحصول عليها صناعياً بواسطة عملية التقطير أو بواسطة المبادلات الأيونية حيث يمكن إنتاج مثل هذه النوعية النقية من الماء بصورة كفوءة وبكلفة قليلة . وعملية إزالة الأملاح الموجودة بالماء تنقسم إلى مرحلتين :

يتم فى فى المرحلة الأولي إزالــة الأيونــات الموجبــة (Cations) الموجودة بالماء بواسطة استبدالها مع أيونات الهيدروجين المتواجــدة علــى راتنجات عضوية (Cation Exchanger) ويتبع ذلك معاملة المــاء لإزالــة الأيونات السالبة لاستبدالها بأيونات الهيدروكسيل الموجودة علــى راتنجــات عضوية لها قابلية باستبدال الأيونات السالبة بأيون الهيدروكسيل .

$$R_z\text{-}H + Na^+Cl^- \longrightarrow R_z\text{-}Na + H^+Cl^-$$

$$H^+Cl^- + R_zOH \longrightarrow R_z\text{-}Cl^- + HOH$$

والماء العامل بهذه الطريقة يسمي الماء الخالي من الايونات (Deionized) ويكون ذا نقاوة قريبة من الماء المقطر . إن نقاوة مثل هذه المياه والتى يعبر عنها بكمية المواد المتأينة الموجودة فيه يمكن قياسها بواسطة درجة إيصال الماء للتيار الكهربائي (Conductance) ويمكن استعمال أجهزة قياس إيصال التيار الكهربائي بالسوائل (Conductivity Cell) . تقدر مقاومة الماء المقطر بـ500000 أوم/سم ومثل هذا الماء يعتبر غير صالح لبعض الاستعمالات الهندسية كصناعات المعدات الإلكترونية مثل الترانسترات وصمامات وشاشات التليفزيون .

هناك عدة أنواع من المبادلات الأيونية . تم تحضير الأنواع الأولي منها يتعامل حامض الكبريتيك المركز الحاوي على ثالث أكسيد الكبريت مع الفحم الحجري وبهذه العملية تدخل أيونات السلفونيك ($-SO_3H$) على تراكيب الفحم والناتج النهائي يكون مادة سوداء ذات شكل حبيبي ومضلع يمكن أن يبادل أيون الهيدروجين بالأيونات الموجبة مثل أيونات الكالسيوم والماغنسيوم والحديد والمنجنيز الموجودة بالماء يومكن استرجاع قوة التبادل الأيوني بتعامله مع 2% من حامض الكبريتيك المخفف بالماء .

والراتنجات المصنعة من بلمرة الستايرين (Styrene) وثاني فنيل البنزين تعطي مركبات ذات هياكل يمكن إدخال مجاميع كيميائية عليها لها خاصية التبادل الأيوني .

ويمكن التحكم بمسامية مثل هذه المركبات وعلى كثافتها بواسطة السيطرة على الأواصر بين الستايرين وثاني فينيل البنزين (Cross Link) فإزدياد المسامية ينتج عنها زيادة بسرعة التبادل الأيوني وكميته . يستوجب أن يكون للراتنج الصالح للاستعمال بالمبادلات الأيونية تركيب ميكانيكي ثابت وأن يكون مقاوم للذوبان بالماء والحوامض والقواعد .

تستعمل المجموعات الفعالة الحامضية $SO_2H$– و $COOH$– فى المبـــادلات المستعملة للأيونات الموجبة . ويستعمل كذلك راتــنج الفينــول فورمالدهيــد المكبرت كمبادل أيوني .

أن عملية التبادل الأيوني تجرى على سطح حبيبات المبادل الأيـــوني وداخل مساماته الداخلية وتقاس كفاءة المبادل الأيوني بكمية الأيونات الموجبة التى يمكن إزالتها من قبل حجم أو وزن معين من المبادل الأيوني قبل عملية التنشيط .

وبحالة امتصاص المبادل الأيوني لكمية كبيرة من أيـــون الكالســـيوم يفضل تنشيطه باستعمال حامض الهيدروكلوريك بدل حامض الكبريتيك (وذلك لكون كبريتات الكالسيوم قليلة الذوبان بالماء) وعند تركيز أقل من 2% وعلى أن تجرى عملية التنشيط بصورة بطيئة .

$$(R_z\text{-}SO_3)_2Ca + 2HCl \longrightarrow 2R_zSO_3H + CaCl_2$$

المبادلات الأيونية السالبة تكون على نوعين الأول هو القوي والـــذي يحتوي على أيونات الأمونيا الرباعية (Quarternary Ammonium Ions) $(R_z)_4NOH$ ومثل هذه المركبات يمكنها أن تزيل حتى الحوامض الضـــعيفة من الماء ، وتنشط بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف .

$$(R_z)_4NOH + H_2SiO_2 \longrightarrow (R_z)NHSiO_3 + HOH$$

$$(R_z)_4NHSiO_3 + 2NaOH \longrightarrow$$

$$Na_2SiO_3 + (R_z)_4N.OH + HOH$$

النوع الثاني هو الضعيف والذي يحوي على البولي أمين (Polyamines) ويربط جذر الأمين ($-NH_2$) بالستايرين أو بأى بوليمر آخر ليعطي تركيباً ثابتاً ذا أبعاد ثلاثية .

مثل هذه المبادلات السالبة الضعيفة يمكنها إزالة الحوامض القوية مثل حامض الكبريتيك أو النيتريك أو الهيدروكلوريك ولا يمكنها إزالة الحوامض الضعيفة بصورة كفؤة ويمكن تنشيط مثل هذه المبادلات باستعمال محاليل كربونات الصوديوم أو الأمونيوم .

$$R_zNH_2 + HCl \longrightarrow R_zNH_2HCl$$

$$R_zNH_2OH + HCl \longrightarrow R_zNH_2Cl + HOH$$

$$2R_zNH_2HCl + Na_2CO_3 \longrightarrow R_zNH_2 + 2NaCl + H_2O + CO_2$$

لإزالة معظم الأيونات السالبة والموجبة من الماء يعامل أولاً بمبادل أيوني موجب ثم تجرى عملية إزالة الغازات منه مثل غاز ثاني أكسيد الكربون ويعامل بعد ذلك بمبادل أيوني سالب .

ونقاوة هذا الماء تكون مقاربة من الماء المقطر ويعامل هذا الماء أحياناً للحصول على نوعية أكثر نقاوة يدعى (Polished Water) وذلك بنقله مباشرة بواسطة أنابيب من الحديد المقاوم للصدأ (Stainless Steel) وإدخاله بخزان يحوي على خليط من راتنجات للتبادل الأيوني الموجب وراتنجات للتبادل الأيوني السالب ويستعمل هذا الماء مباشرة عند تصنيعه ويستخدم بالصناعات التى تتطلب مياها ذات نقاوة عالية .

**إزالة حامض الكربونيك :**

عندما يمر الماء الحاوي على الكربونات خلال مبادل أيوني تجـري تبادل الأيونات الموجبة بالهيدروجين مكوناً حامض الكربونيك . وهذا بـدوره يتكسر معطياً ثاني أكسيد الكربون الذي يمكن إزالته بجهاز طـرد الغـازات (Degasifier) .

وبالنسبة للمياه الحاوية على كميات كبيـرة مـن الكربونـات يكـون استعمال هذه الطريقة وافياً وأرخص من استعمال المبادلات الأيونية السـالبة القوية التى يستوجب استعمالها لكون حامض الكربونيك حامضاً ضعيفاً.

$$2R_zSO_3H + Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow (R_zSO_3)_2Ca + 2H_2CO_3$$

$$2H_2CO_3 \longrightarrow 2H_2O + CO_2$$

**منع تكون قشرة السليكا :**

تسبب السليكا عند وجودها بماء المراجل ذات الضغط العالي مشـاكل جدية وذلك لأنها تكون طبقة صلبة شبيهة بالخزف على السـطوح السـاخنة ولهذه الطبقة معامل انتقال حرارة منخفض جداً فمثلاً قد تسبب قشرة سـمكها 0.04 مم فشلاً فى أنابيب المرجل عندما يعمل المرجل لإعطاء بخار بضغط 40 ضغط جوي لذا يجب أن يكون تركيز السليكا منخفضاً فى مياه المرجـل ذات الضغط العالي (أقل من 0.02 جزء بالمليون) .

تحوى قشور السليكا على سليكات الماغنسيوم والكالسيوم وعلى بعض السليكات المركبة .

وتنتج قشور السليكا من وجود الأطيان العالقة والسـليكات الأخـرى الذائبة بالماء وتتكون السليكا بالماء من تفاعل القلويات المتبقية بالمياه المعاملة كيميائياً مع الرمل فى عملية الترشيح بالإضافة إلى السليكا الطبيعية .

تزال السليكا من مياه المراجل بعدة طرق منها :

1- إضافة كبريتات الحديديك مع القلويات حيث يتكون راسب هيدروكسيد الحديديك فى رقم هيدروجيني للمحلول ($pH = 10\text{-}7$) حيث تمتص السليكا على سطح الهيدروكسيد المترسب وكذلك يتم ترسيب السـليكا الغروية ويمكن الحصول على ماء يحوي 2-3 جزء بالمليون سليكا فقط .

2- إضافة أكسيد أو هيدروكسيد الماغنسيوم .

$$Mg(OH)_2 + H_2SiO_3 \longrightarrow MgSiO_3 + 2HOH$$

يمكن بهذه الطريقة الحصول على سليكا متبقية بالماء بحـدود جـزء بالمليون .

3- إضافة فلوريد الصوديوم إلى الماء ثم إمرار الماء على مبادل أيـوني موجب حيث يتكون فلوريد الهيدروجين .

$$NaF + R_zH \longrightarrow R_zNa + HF$$

وهذا بدوره يتفاعل مع السليكا ليكون الفلوسليكات والتى يجـرى إزالتهـا بواسطة مبادل أيوني سالب .

$$6HF + H_2SiO_3 \longrightarrow 3H_2O + H_2(SiF_6)$$

4- معاملة الماء بصورة مباشرة بمبادل أيوني سالب قوي بعد معاملتـــه بمبادل أيوني موجب ويمكن استعمال طريقة المبادل الأيوني السالب القوي لإزالة ما تبقى من السليكا المعاملة بالطريقة 1 و 2 المذكورة أعلاه .

# الأسئلة

1- ما هى الشوائب الموجودة فى مياه الأمطار ؟

2- هل تختلف نسبة الغازات الذائبة بمياه الأمطار عن نسبتها بالهواء ؟

3- ما هو الفرق بين العسرة الكلية والعسرة الدائمة وما هو الفرق بين المواد العالقة والمواد الغروية ؟

4- ما هو تأثير السطحية على :

الجبس ، حجر الكلس ، المرمر ، الصخور الرملية ، خامات الكبريتيد ، والفيلدسبار .

5- أذكر ثلاث طرق لتصفية الماء للأغراض المنزلية ؟

6- أكتب معادلات التفاعل عندما يضاف الشب إلى ماء يحوى على العسرة المؤقتة ؟

7- هل تزيل كبريتات الألمنيوم العسرة من الماء ؟

8- ما هو تأثير إضافة الومينات الصوديوم على العسرة فى الماء ؟ قارن ذلك مع فعل كبريتات الألمنيوم ؟

9- كيف يجعل هيدروكسيد الألومنيوم الماء العكر رائقاً ؟

10- بين بالمعادلات كيف يمكن للجير المطفأ أن يزيل أملاح الكالسيوم من المياه الطبيعية ؟

11- ما هو الغرض من إضافة الجير المطفأ والحي إلى الماء بعمليات التصفية ؟

12- كيف يمكن معالجة الماء الحاوي على البكتريات ؟

13- ما هي أسباب وجود الطعم بالماء وكيف يمكن معالجة ذلك ؟

14- ما هوثاني كلورامين ؟ بين كيف يتفاعل مع الماء ؟

15- ما هى طريقة (الجير صودا) لتعامل المياه ؟

16- أين تترسب عسرة الماغنسيوم بالمرجل البخاري ؟

17- فى أى جزء من المرجل البخاري تترسب العسرة المؤقتة ؟

18- ما هى الأسس الكيميائية لتصفية المياه باستعمال خزانات الترسيب المعجلة ؟ وما هى فوائد هذه الطريقة ؟

19- بين بالمعادلات الكيميائية كيف يمكن لكربونات الباريوم إزالة الأملاح الذائبة من الماء العسرة وقارن ذلك بفعل كربونات الصوديوم ؟

20- ما هو الفرق بين الزيولايت وراتنج المبادل الأيوني الموجب ؟

21- بين كيف يمكن الحصول على ماء خال من الأيونات من محلول كبريتات الكالسيوم ؟

22- كيف تتأثر درجة ذوبان كبريتات الكالسيوم وهيدروكسيد الكالسيوم وكربونات الكالسيوم وهيدروكسيد الماغنسيوم بارتفاع ضغط البخار بالمرجل ؟

23- كيف يمكن منع تكون قشرة السليكا ؟

24- كيف يمكن تقليل كمية الأكسجين الموجودة بالماء ؟ ما هو فعل الأكسجين الموجود بماء المرجل ؟

# المصطلحات العلمية

# المصطلحات العلمية

| | |
|---|---|
| **(ppm)** | جزء بالمليون |
| **Absolute** | مجال ، مدى ، مطلق |
| **Absorption tower** | برج امتصاص |
| **Acetic acid** | امين الاثيلين |
| **Acid pickling** | تنظيف المعدن بمغطس حامضى |
| **Acid sludges** | ترسبات حامضية |
| **Acidity** | حموضية |
| **Acrylic and styrene-butadiene copolymer coatings** | أغطية البلمرة المشتركة |
| **Activated** | منشط |
| **Activated charcoal** | الفحم المنشط |
| **Activated clay** | الطين الفعال |
| **Active atom** | ذرات نشطة |
| **Adsorb** | امتز ، امتص |
| **Adsorbent** | ممتز |
| **Adsorption** | امتزاز |

| | |
|---|---|
| **Aeration** | تهوية |
| **Aerobic** | هوائى |
| **Agar** | صمغ الآكار |
| **Aggregate** | تجمع |
| **Air** | هواء |
| **Alkali carbonate** | الكربونات القلوية |
| **Alkaline-earth metal** | معادن الاتربة القلوية |
| **Alkalinity** | قاعدية |
| **Alkyed coatings** | أغطية الألكيد |
| **Alkyl benzene sulfonate** | سلفونات الالكيل البنزين |
| **Alkyl radical** | جذر الكالى |
| **Alkylation** | الالكلة استبدال الهيدروجين بشق اليفاتى هيدروكربونى |
| **Angstrom** | انجستروم |
| **Anhydrous** | لامائى |
| **Annealing** | تلدين |
| **Anodizing** | طريقة الانودية |
| **Anti-freeze product** | معيق التجميد |
| **Anti-freeze solution** | محلول يقاوم الانجماد |

| | |
|---|---|
| **Antioxidants** | مضادات أو مانعات للتأكسد |
| **Asphalt coatings** | أغطية الاسفلت |
| **Austenitic steel** | فولاذ أو ستينتى لا يصدأ |
| **Axle** | محور |
| **Baking for curings** | عملية تجفيف بالحرارة لاكمال النضوج للطلاء |
| **Bauxite** | البوكسيت (هيدروكسيد الالمنيوم) |
| **Bearing** | سطح الارتكاز |
| **Biological** | حياتى |
| **Biological oxygen demand (BOD)** | الاوكسجين المطلوب للعمليات البايولوجية |
| **Bituminous coal** | الفحم القارى |
| **Blending** | موالفة |
| **Blistering** | التبثر أو التنفط |
| **Blistering** | انتفاخ |
| **Boundary lubrication** | التزييت الرقيق |
| **Brake lining** | بطانة المكبح |
| **Brash heap** | كومة كبيرة على شكل فرشاة |
| **Brass** | النحاس الأصفر |
| **Bright stock** | زيت ناصع |

| | |
|---|---|
| Bubble | فقاعة |
| Bubble cap | غطاء فقاعى |
| Buffer solution | محلول منظم |
| Bulb | بصلة أو بصيلة |
| Bushing | وصلة ازدواج |
| Calcium stearate | ستيارات الكالسيوم |
| Cap | غطاء |
| Carbon residue | بقايا الكربون |
| Castor oil | دهن الخروع |
| Catalyst | عامل مساعد |
| Catalytic cracking | التكسير بالوسيط الكيمياوى |
| Cater pillar | زنجير ، حصيرة جر |
| Cation exchanger | مبادل أيونى موجب |
| Caustic | قلوى |
| Caustic embattlement | التصلب القلوى |
| Caustic embrittlement | تقصف او انشطار المعدن بسبب الصودا الكاوية |
| Centistokes | سنتيستوك |
| Centrifugal | الطرد المركزى |

| | |
|---|---|
| Cetyl alcohol | حامض الستيل |
| Chalking | ظاهرة التباشير |
| Chemical additive | المضيفات الكيمياوية |
| Chemical bonding | الترابط الكيمياوى |
| Chemical nature of sewage | الطبيعة الكيمياوية للمياه القذرة |
| Chemical oxygen demand (COD) | الاوكسجين المطلوب للعمليات الكيمياوية |
| Chlorinated rubber coatings | أغطية المطاط الكلورى |
| Chlorinated solvent | المذيبات المعالجة بالكلور |
| Chlorinator | وحدة اضافة الكلور |
| Cider | رماد |
| Circular | دائرى |
| Clarifier | مروق |
| Clarity | وضوح ، نقاوة |
| Clay | طين |
| Coagulant | مادة مخثرة |
| Coagulant | مخثر للترويق |
| Coagulation | تخثر |
| Coal tar coatings | أغطية قار الفحم |

| | |
|---|---|
| Cobs | عرنوس الذرة |
| Colloidal graphite | غرافيت غروانى |
| Colloidal particles | جسيمات أو دقائق غروانية |
| Common ion effect | التأثير الأيونى المشترك |
| Complexing agent | مواد مكونة لمركبات معقدة |
| Compressor | ضاغط |
| Concentration cell | خلية تركيزية |
| Condenser | مكثف |
| Conductance | توصيل كهربائى |
| Conductivity cell | خلية توصيل |
| Continuous | متواصل |
| Control instruments | أجهزة الضبط أو السيطرة |
| Copper oleate | أوليات النحاس |
| Corn | الذرة |
| Corrosion | التآكل أو تآكل المعادن فى الصناعة |
| Corrosion fatigue | تآكل الاجهاد |
| Corrosion inhibitor | مانع للتآكل |
| Corrosion inhibitor | مانع التآكل |

| | |
|---|---|
| **Corrosion inhibitors** | مانع التآكل |
| **Corrosion product** | نتاج التآكل |
| **Counter current** | جريان معاكس أو تيار معاكس |
| **Cracked gasoline** | جازولين التكسير الحرارى |
| **Cracking** | التكسير |
| **Crude oil reserves** | احتياطى النفط الخام |
| **Curing** | عملية انضاج |
| **Cutting oil** | دهن القطع |
| **Cyclization and aromatization** | تكوين المركبات النفينية والاورماتية |
| **Debutanization** | ازالة البيوتان |
| **Deceleration** | تباطؤ |
| **De-derator** | طارد للهواء |
| **Degasifier** | طارد للغازات |
| **Degree of hydration** | درجة التميؤ |
| **Deionized water** | ماء خال من الأيونات |
| **Delamination** | الانفصال الى طبقات رقيقة |
| **Depropanizer** | برج ازالة البروبان |
| **Dermatitis** | مرض جلدى مزمن |

| | |
|---|---|
| **Desalting** | ازالة الملح |
| **Desorption** | عملية المج |
| **Detergent** | المنظفات |
| **Dielectric lubricants** | دهونات عازلة |
| **Differential aeration** | خلية الاوكسجين التركيزية |
| **Diffuser** | منشر |
| **Digestor** | هاضم |
| **Direct** | مباشر |
| **Disintegration** | تحطيم |
| **Dislodgement** | ازاحة – اخراج |
| **Disposal** | تخلص |
| **Dissolved** | ذائب |
| **Dissolved oxygen** | الاوكسجين الذائب |
| **Distillate** | ناتج التقطير ، مستقطر |
| **Dolly wheel** | العجلات السائدة |
| **Domestic** | منزلى |
| **Dosing** | تغذية |
| **Droplet** | قطيرة |

| | |
|---|---|
| **Dropping point** | نقطة التسييل |
| **Drying** | تجفيف |
| **EDTA** | رابع حامض الخليك ثانى أمين الاثيلين |
| **Effluent** | سائل نفى |
| **Electrochemical potential** | الجهد الكهروكيميائى |
| **Electrodialysis** | الديلزه |
| **Electromotive force** | القوة الدافعة الكهربائية |
| **Electrostatic precipitation** | الترسيب الكهرستاتى |
| **Emulsifying agent** | عامل الاستحلاب |
| **Epoxy ester coatings** | أغطية استيرات الابوكسى |
| **Epoxy resin** | راتينجات الابوكسى |
| **Epoxy resin** | أغطية الإبوكسى |
| **Equilibria** | توازنات |
| **Equilibrium constant** | ثابت التوازن |
| **Equilibrium potential** | جهد التوازن |
| **Erichrome black** | صبغة – تستعمل ككاشف |
| **Erosion** | تعرية ميكانيكية |
| **Erosion** | التعرية |

| | |
|---|---|
| **Ethylenediamine terta** | **رابع حامض الخليك ثانى** |
| **Exhaust system** | **جهاز العادم** |
| **Extract oil** | **الدهن المستخلص** |
| **Fatty oil** | **زيت دهنى** |
| **Feedstock** | **مواج التغذية أو لقيم** |
| **Ferrous ammonium sulfate** | **كبريتات الامونيوم الحديدوز** |
| **Fibre** | **ليفة** |
| **Fibril** | **شعيرة** |
| **Filter** | **مرشح** |
| **Filtration** | **ترشيح** |
| **Final** | **نهائى** |
| **Final affluent** | **السائل النفى النهائى** |
| **Final boiling point** | **درجة الغليان النهائية** |
| **Finishing** | **اتمام** |
| **Flask** | **دورق** |
| **Flexing** | **لوي** |
| **Flocculation** | **ادماج** |
| **Fluid gasket** | **حشية مائعية** |

| | |
|---|---|
| **Fluid lubrication** | التزييت المائعى |
| **Foam** | رغوة–وغف |
| **Foam beaker** | كاسرة الرغوة |
| **Forward reaction** | التفاعل الامامى |
| **Fractional distillation** | التقطير التجزيئى |
| **Free chlorine residue** | الكلور الحر المتبقى |
| **Freshness** | حداثة |
| **Friction** | احتكاك |
| **Fume** | بخار |
| **Galvanic corrosion** | تآكل جلفانية |
| **Galvanization** | غلونة |
| **Galvanized** | مغلون |
| **Gas** | غاز |
| **Gears** | مسننات |
| **Gel** | جل ،غروانى أو هلامى القوام |
| **Gel mixture** | خليط غروانى |
| **Glass fibers** | ألياف زجاجية |
| **Glyceride** | جليسيريد ، استر جلسرين |

| | |
|---|---|
| Goodch crucible | بودقة كودج |
| Grain boundary | أطراف البلورات |
| Grease | شحوم |
| Greases | شحوم |
| Grid trays | صوانى شبكى |
| Grit | مواد صلبة صغيرة – رمل |
| Grounding | تأريض |
| Gum forming components | المركبات المولدة للاصماغ |
| Gummy polymers | مركبات صمغية |
| Hazy day | يوم مضب |
| Heat exchanger | مبادل حرارى |
| Hetero | مختلف |
| Heterogonous reactions | التفاعلات غير المتجانسة (فى أكثر من طور) |
| High test | الاختبار العالى |
| High-temperature coatings | أغطية مقاومة للدرجات الحرارية العالية |
| Homogenous | متجانس |
| Homogenous reactions | التفاعلات المتجانسة (فى طور واحد) |
| Hull | غلاف البذرة |

| | |
|---|---|
| **Humus** | ترسبات عضوية |
| **Hydrated oxide** | الاكسيد المائى أو المميأ |
| **Hydration** | تميع |
| **Hydraulic fluid** | مائع هيدرولى |
| **Hydrazine** | الهايدرازين |
| **Hydro finishing** | المعاملة بالهيدروجين |
| **Hydrocarbon polymer** | الراتنجات الهيدروكربونية |
| **Hydrogen embrittlement** | التقصف او الانشطار بسبب الهيدروجين |
| **Hydrogenation** | عملية الهدرجة |
| **Hydrometer** | هايدرومتر ، مقياس السوائل |
| **Hydrophobic** | طارد للماء |
| **Hypochlorous acid** | حامض الهايلوكلوروز |
| **Idling** | خمول |
| **Impregnated** | مشرب |
| **Incinerator** | محرقة |
| **Inhibitive pigment** | صبغة مانعة |
| **Initial boiling point** | درجة الغليان الأولية |
| **Interfacial surface tension** | الشد السطحى البينى |

| | |
|---|---|
| **Intergranular corrosion** | تآكل بين حبيبات المعدن |
| **Ion exchanger** | مبادل ايونى |
| **Ionic lattice** | شبكة ايونية |
| **Isomerization** | عملية التماثل |
| **Kinematic viscosity** | اللزوجة الكينماتية |
| **Lactic acid** | حامض اللبنيك |
| **Lagoon** | بحيرة صغيرة |
| **Lard oil** | زيت دهن الخنزير |
| **Lateral attraction** | تجاذب جانبى |
| **Law of mass action** | قانون فعل الكتلة |
| **Lean** | فقير |
| **Lifting and wrinkling** | الرفع والتجعد |
| **Light end** | متطايرات نفطية أى أجزاء نفطية ذات درجات غليان منخفضة |
| **Lignin** | مادة اللكنين |
| **Lignite** | الفحم البنى الداكن |
| **Liquid propane** | البروبان السائل |
| **Live steam** | البخار الحى |
| **Local action** | الفعل الموضعى |

| | |
|---|---|
| **Lubricant** | مادة تشحيم |
| **Lubricating oil** | زيت تزييت |
| **Lubrication** | تشحيم ، تزييت ، تزيت |
| **Marcasite** | كبريتيد الحديد الابيض |
| **Mean free path** | متوسط المسار الحر |
| **Mechanism** | ميكانيكية |
| **Melting point** | نقطة الانصهار |
| **Meshing gear** | ترس التعشق |
| **Metallized coatings** | أغطية الرش المعدنى |
| **Methylene blue** | ازرق المثيلين |
| **Mica** | ميكا |
| **Micelle** | ايون غروى |
| **Microcrystalline wax (50)** | شمع دقيق التبلور |
| **Milk of lime** | مستحلب الجير |
| **Mill scale** | قشور المصنع |
| **Mixed base crude oil** | النفط الخام المختلف الأساس |
| **Mixing** | خلط |
| **Mobile liquid** | سائل رجراج |

| | |
|---|---|
| **Modifiers** | مغيرات |
| **Monomer** | مركب غير متبلمر |
| **Naphthalene base crude oil** | النفط الخام النفثينى الأساس |
| **Naphthenes** | النفثينات |
| **Natural or casing head gasoline** | الجازولين الطبيعى أو جازولين رأس الغطاء |
| **Neutralization number** | رقم التعادل |
| **Nomograph** | رسم بيانى (ثلاثى الخطوط) |
| **Nucleus** | نواة |
| **Nuclii** | نويات |
| **Oat** | شوفان ، خرطال |
| **Oil coatings** | أغطية الزيت |
| **Oil shales** | طفل زيتى |
| **Oleic acid** | حامض الأوليك |
| **Overflow pipe** | انبوب تصريف الفائض |
| **Overpotential** | فرط الجهد الكهروكيميائى |
| **Oxidation** | تأكسد |
| **Oxidation resistance** | مقاومة التأكسد |
| **Paraffin base crude oil** | النفط الخام البارافينى الأساس |

| | |
|---|---|
| **Paraffin wax (30-20)** | شمع برافينى |
| **Partial** | جزئى |
| **Partial pressure** | الضغط الجزئى |
| **Passive film** | غطاء أو طبقة واقية غير فعالة |
| **Peeling** | التجرد القشرى |
| **Permanent** | ثابت- دائم |
| **Permanent or non-carbonate hardness** | العسرة الدائمة أو غير الكاربونية |
| **Permeable** | نفاذ |
| **Petroleum ether** | اثير البترول |
| **pH** | الرقم الهيدروجينى |
| **Phase** | طور |
| **Phenolic coatings** | اغطية الفينولات |
| **pH-meter** | جهاز لقياس الرقم الهيدروجينى |
| **Photoelectric calorimeter** | جهاز لقياس كثافة الضوء (شدة الضوء) |
| **Pick-up** | التقاط |
| **Pigmented** | مخضبة |
| **Piston ring** | حلقة المكبس |
| **Pitch** | درجة |

| | |
|---|---|
| Pitting corrosion | تآكل تنقرى |
| Plaking | التقشر |
| Plant | معمل |
| Platelet | لويحة |
| Poise | وحدة اللزوجة المطلقة |
| Polar | قطبى |
| Polar group | مجاميع مستقطبة |
| Polished water | ماء كثير النقاوة |
| Poly amines | البولى أمين |
| Polymergasoline | الجازولين المبلمر |
| Polysulphide | كبريتيد مضاعف |
| Pond | بركة |
| Pour point | نقطة الانسكاب |
| PPM | جزء فى المليون |
| Prechlorinator | جهاز اضافة الكلور المبكر |
| Precipitation | ترسب |
| Premium | ممتاز |
| Pressure kettle | قدر الضغط |

| | |
|---|---|
| **Primary** | اولى |
| **Primer** | الطلية الآولية أو الأولى |
| **Priming** | صعود الماء مع البخار |
| **Process** | طريقة |
| **Propane deasphalting unit** | وحدة فصل الاسفلت |
| **Protective coating** | الطلاء أو الغطاء |
| **Proven reserves** | الاحتياطى الثابت وجودة |
| **Quaternary ammonium ions** | ايونات الامونيوم الرباعية |
| **Raffinate** | انتاج منقى بالاذابة |
| **Raffinate oil** | دهن منقى بالاذابة |
| **Range** | سيولة |
| **Reboiler** | مرجل إعادة الغليان |
| **Recovery factor** | معامل الاستخلاص |
| **Recovery of reactions** | استخلاص منتجات التفاعل |
| **Rectifying** | التصفية باعادة التقطير |
| **Recycle** | اعادة |
| **Red water** | الماء الاحمر |
| **Reflux** | السائل المعاد |

| | |
|---|---|
| **Reformate** | ناتج عملية التهذيب |
| **Reforming** | عملية التهذيب |
| **Reject** | رفض |
| **Removal** | ازالة |
| **Rerun tower** | برج اعادة التقطير |
| **Residual chlorine** | الكلور المتخلف |
| **Residue** | الباقى |
| **Residue** | متخلف أو متبقى |
| **Residues** | مخلفات |
| **Ringelmann numbers** | أرقان رنكلمان |
| **Riser** | رافع |
| **Rosin** | القلقونية |
| **Rosin** | الراتينج القلفونية |
| **Rosin oil** | زيت |
| **Sacrificial protection** | الحماية بـــالانود الـــذواب أو الحمليـــة بالقطب الموجب الذائب |
| **Sand blasting** | تنظيف بالسفع الرملى |
| **Sandstone** | حجر رملى |

| | |
|---|---|
| **Saturated calomel electrode** | قطب كلوريد الزئبيقوز المشبع (يستعمل كمرجع قياسى) |
| **Scale prevention** | منع تكون القشور |
| **Scoring** | تخديش |
| **Scraper** | كاشطة |
| **Screaning** | غربلة |
| **Secondary recovery** | الاستخلاص الثانوى |
| **Sedimentation** | تركيد |
| **Service life** | فترة الاستخدام |
| **Sewage** | مياه المجارى |
| **Sewage treatment** | معالجة المياه القذرة |
| **Shaft** | عمود الادارة |
| **Shaking** | اهتزاز |
| **Sieve trays** | صوانى منخلى |
| **Silica gel** | جل السليكا |
| **Skimm** | يقشط الزبدة |
| **Slaked lime: hydrated lime** | الجير المطفأ |
| **Slot** | شق |

| | |
|---|---|
| **Sludge** | اطيان اوساخ |
| **Sludge** | وسخ مترسب |
| **Slurry** | محلول عالق |
| **Smelter** | مسبك |
| **Smog** | ضباب دخانى |
| **Soft coal** | فحم قيرى |
| **Sol** | محلول غروى |
| **Solubility** | الذوبان |
| **Solubility product constant** | ثابت حاصل الاذابة |
| **Soot** | سخام |
| **Spark plug** | شمعة اشعال بالشرر |
| **Stabilitation** | ازالة الغازات المذابة السريعة التطاير |
| **Stability** | ثباتية |
| **Stabilization tower** | برج التركيز |
| **Stainless steel** | صلب لا يصدأ |
| **Stearic acid** | حامض الستياريك |
| **Still** | انبيق |
| **Straight distillation** | التقطير المباشر |

| | |
|---|---|
| **Straight-run gasoline** | الجازولين المستقطر مباشرة |
| **Stray current** | تيار كهربائى شارد |
| **Stress** | شد أو جهد ميكانيكى |
| **Stripper** | منصل |
| **Stripping** | استنصال أو تجريد أو تعرية |
| **Stripping tower** | برج التعرية أو التجريد |
| **Styrene** | الستايرين |
| **Surface tension** | الشد السطحى |
| **Surface-active chemical** | مادو كيمياوية ذات فعالية سطحية |
| **Suspended solids** | المواد الصلبة العالقة |
| **Sweetening** | تحلية |
| **Syneresis** | فقدان السائل من مادة هلامية القوام |
| **Tank** | خزان |
| **Tannin** | مادة التأنين الدابغة |
| **Tapping** | نقر |
| **Tar** | قطران |
| **Temporary** | مؤقت |
| **Temporary hardness** | العسرة المؤقتة أو عسرة الكاربونات |

| | |
|---|---|
| Thermal cracking | التكسير الحرارى |
| Thixotropy | تسييل القوام الهلامى بالرج |
| Threshold treatment | معاملة المشرف |
| Topcoat | الطلية الفوقية أو العليا |
| Torque | عزم الدوران |
| Total | كلى |
| Total obscuring power | القوة الحاجبة الكلية |
| Transmission of light | انتقال الضوء |
| Tray | صينية |
| Treating | معالجة |
| Treatment | معالجة |
| Trickle | النقيض |
| Tricresyl phosphate | ترايكريسل فوسفات |
| Turbidity | تعكر |
| Turbulence | اضطراب |
| Urethane coatings | أغطية اليورثين |
| Urethane coatings | أغطية اليورثين |
| Use | استعمال |

| | |
|---|---|
| Vacuum distillation | التقطير الفراغى |
| Vacuum pump | مضخة تفريغ |
| Van der waal attraction | تجاذب فان درفالز |
| Vapour pressure | الضغط البخارى |
| Vehicle | سائل حمل الدهان |
| Versatile | متعدد للاستعمال |
| Vinyl coatings | أغطية الفينيلات |
| Viscosity index | دليل اللزوجة |
| Volatile | متطاير |
| Volatile solids | المواد الصلبة المتطايرة |
| Volatility | تطايرية أو قابلية التطاير |
| Washer | فلكة |
| Water drive | الدفع بالماء |
| Water for domestic use | الماء للاستعمال المنزلى |
| Water gas | غاز الماء |
| Water proof | صامد للماء |
| Wear | بلى ، تآكل فيزياوى |
| Wet collector | مجمع رطب |

| | |
|---|---|
| **Wet steam** | **بخار رطب** |
| **Wetting** | **الترطيب** |
| **Zeolite** | **الزيولايت (مبادل أيونى)** |
| **Zinc-rich coatings** | **أغطية غنية بالخارصين** |
| **Zinc-rich primer** | **طبقة أولية غنية بالخارصين** |

# المراجع



# المراجع


1- الكيمياء في الهندسة – لويد مونرو – برنتس هول – نيوجرسى 1965.

2- العمليات الصناعية الكيميائية – نورس شريف – ماجروهيل 1967.

3- الكيمياء الصناعية – الأسس التكنولوجية – هلموت ستايف – ترجمة مهندس محمد اسماعيل عبد اللطيف – دار الأهرام 1969 .

4- الكيمياء الصناعية – مدخل في الأسس العلمية والتقنية – د. عزيز أمين ، د. ثروت صالح – جامعة بغداد 1980.

5- كيمياء المهندسين – كارتميل – ترجمة د.عزيز أمين ، د. ثروت صالح – جامعة بغداد 1981 .

6- الكيمياء الصناعية – الصناعات النتروجينية والفوسفورية – د. عزيز أمين – جامعة بغداد 1982 .

7- صباغة الإلياف الصناعية وخلطاتها – د. أحمد فؤاد النجعاوى – منشأة المعارف – الاسكندرية 1984 .

8- مبادئ الكيمياء الصناعية – كريس كلاوسن ، وكاى ماتسون – ترجمة د.عزيز أمين – جامعة بغداد 1985 .

9- الكيمياء الصناعية – د.كوركيس عبدال آدم – جامعة البصرة 1986 .

10- المدخل الى الكيمياء العضوية الصناعية – بتروايزمان – ترجمة د.صلاح يحياوى وآخرون 1989 .

11- الكيمياء الهندسية – د.محمود عمر عبد الله ، د.سهام حسن فهمي ، د.قاسم جبار ، د.عبد الله عباس – جامعة بغداد 1989 .

12- تكنولوجيا المواد الأولية الأساسية لإنتاج الألياف الصناعية – د.حسين كاشف العطاء – جامعة البصرة 1991 .

13- الصناعات الكيميائية التجارية – مهندس عبد الكريم درويش – دار المعرفة – دمشق 1994.

14- الكيمياء الصناعية – د. فرج عبد الحى ، د.عادل عبد الرحمن – جامعة الأزهر – القاهرة – مصر 2001.

15- أسرار صناعة العطور – كيميائى محمد اسماعيل عمر – دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع – القاهرة – مصر 2002.

16- تكنولوجيا تصنيع المطاط – كيميائى محمد اسماعيل عمر – دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع – القاهرة – مصر 2003 .

# المحتويات

بسم الله الرحمن الرحيم

# المحتويات

الصفحة

الإهداء

المقدمة

## الباب الأول : الحسابات الصناعية

الصفحة



**الباب الثانى : البترول الخام (النفط الخام)**



**الباب الثالث : الوقود والإحتراق – وقود الآلات – وقود الجازولين**

الصفحة



**الباب الرابع: وقود الديزل والطائرات والصواريخ**

الصفحة



**الباب الخامس : التشحيم ومواد التشحيم**

الصفحة



## الباب السادس: صناعة الصابون

الصفحة



**الباب السابع: صناعة الحديد والصلب**

الصفحة

الصفحة



**الباب الثامن: التآكل وصناعة الطلاء الواقى**

الصفحة

الصفحة

**الباب التاسع: صناعة البويات**

الصفحة



**الباب العاشر : الصبغات وصباغة الألياف**

الصفحة

الصفحة



**الباب الثاني عشر : صناعة الورق**

الصفحة

الصفحة

الصفحة



**الباب الرابع عشر : معالجة المياه للمنازل والمصانع**

# تم بحمد الله وعونه

مطابع الدار الهندسية/القاهرة
تليفون/فاكس : (٢٠٢) ٥٤٠٢٥٩٨